

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER ELEKTROLİTİK MEMBRAN (PEM) YAKIT
PİLLERİNDE KULLANILACAK METALİK ÇİFT
KUTUPLU PLAKANIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin KAHRAMAN

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA EĞİTİMİ EABD

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmet ÇEVİK

Temmuz 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**POLİMER ELEKTROLİTİK MEMBRAN (PEM) YAKIT
PİLLERİNDE KULLANILACAK METALİK ÇİFT
KUTUPLU PLAKANIN GELİŞTİRİLMESİ**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

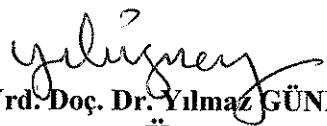
Hüseyin KAHRAMAN

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA EĞİTİMİ EABD

Bu tez 9/ 7 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. İsmet ÇEVİK
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Osman ELDOĞAN
Üye


Yrd. Doç. Dr. Yılmaz GÜNEY
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın ortaya çıkmasında gösterdikleri ilgi ve değerli katkılarından dolayı sayın danışmanım Prof. Dr. İsmet ÇEVİK ve Prof. Dr. Ali ATA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırmalarım ve çalışmalarım katkıda bulunan, deneysel düzeneğin kurulmasında ve deneylerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Ferit Fıçıcı, Fatih Ay ve Furkan Dünder'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle bu günlere gelmeme yardımcı olan değerli anne babama ve çalışmalarım destek olan sevgili nişanlıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
1.1. Önceki Çalışmalar/Literatür özeti	4
BÖLÜM 2. YAKIT PİLLERİ.....	7
2.1. Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi	7
2.2. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensipleri.....	9
2.3. Yakıt Pili Performansına Etki Eden Faktörler	13
2.4. Yakıt Pillerinin Avantaj ve Dezavantajları	14
2.5. Yakıt Pillerinin Türleri	17
2.5.1. Yakıt pillerinin sınıflandırılması	18
2.5.1.1. Yakıt pillerinin kullandıkları yakıtı göre.....	18
2.5.1.2. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarına göre	18
2.5.1.3. Yakıt pillerinin kullandıkları elektrolite göre	18
2.5.2. Alkali yakıt pili	19
2.5.3. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)	20
2.5.4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP).....	21
2.5.5. Katı oksitli yakıt pili (KOYP)	22
2.5.6. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)	23

2.5.7. Doğrudan metanol kullanılan yakıt pili (DMFC).....	25
BÖLÜM 3. BİPOLAR PLAKALAR.....	28
3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi.....	30
3.1.1. İnce film kaplama teknikleri	32
3.1.2. PVD yöntemi ile yapılan kaplama türleri.....	32
3.1.3. PVD tekniği ile yapılan kaplamaların özellikleri.....	33
3.1.4. PVD kaplama prosesinin avantajları	34
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	36
4.1. Deneysel Düzenek.....	36
4.2.1. Korozyon testi	38
BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	40
5.1. Sonuç ve Değerlendirme	54
5.2. Öneriler	57
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: Amerika Malzeme Tecrübeleri Kurumu
AYP	: Alkali yakıt pili
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DMYP	: Direk metanol yakıt pili
DOE	: Department of energy
EBPVD	: Elektron demeti ile buhar biriktirme
EKYP	: Eriyik karbon yakıt pili
MEA	: Membran electrot assembly
NASA	: National Aeronautics and Space Administration
PEM	: Polimer elektrolitik membran
PEMYP	: Polimer elektrolitik membran yakıt pili
PLD	: Lazer biriktirme
ptfe	: Politetrafluoroetilen
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SS	: Stainless steel
SYP	: Silindirik yakıt pili

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Yakıt pillerinin genel çalışma prensibi	10
Şekil 2.2. Yakıt pillerinde teorik verimlilik	15
Şekil 2.3. Yakıt pili-klasik çevrim karşılaştırması	16
Şekil 2.4. Alkali Yakıt Pili	19
Şekil 2.5. Fosforik Asit Yakıt Pili	20
Şekil 2.6. İç dönüşümlü erimiş karbon yakıt pili	21
Şekil 2.7. Dış dönüşümlü erimiş karbon yakıt pili	22
Şekil 2.8. Katı oksit yakıt pili.....	23
Şekil 2.9. Pem yakıt pilinin tabakaları	24
Şekil 2.10. Pem yakıt pili şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.11. Doğrudan metanol yakıt pili	26
Şekil 2.12. Yakıt pili türleri, gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma sıcaklıkları	27
Şekil 3.1. Tek hücreli yakıt pili(solda), Grafit bipolar plaka(sağda)	29
Şekil 3.2. PVD buharlaştırma ve sıçratma teknikleri	33
Şekil 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan potansiyostat ve korozyon düzeneği	37
Şekil 4.2. Korozyon düzeneği, referans ve karşıt elektrotlar	37
Şekil 4.3. Polarizasyon testi için deney düzeneği	38
Şekil 4.4. VoltaLab 80 PGZ402 & VoltaMaster 4.....	39
Şekil 5.1. Şekil 5.1. 304 CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi ..	40
Şekil 5.2. Şekil 5.2. 304 CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	40
Şekil 5.3. Şekil 5.3. 304 CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları	41
Şekil 5.4. 304 TiN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi	42
Şekil 5.5. 304 TiN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	42
Şekil 5.6. 304 TiN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları	43
Şekil 5.7. 316Ti CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi	43

Şekil 5.8. 316Ti CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	44
Şekil 5.9. 316Ti CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları.....	44
Şekil 5.10. 321 TiN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi	45
Şekil 5.11. 321 TiN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	45
Şekil 5.12. 321 TiN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları.....	46
Şekil 5.13. 316Ti TiN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi	46
Şekil 5.14. 316Ti TiN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	47
Şekil 5.15. 316Ti TiN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları	47
Şekil 5.16. 316L TiN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi	48
Şekil 5.17. 316L TiN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	48
Şekil 5.18. 316L TiN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları	49
Şekil 5.19. 321 CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi	49
Şekil 5.20. 321 CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	50
Şekil 5.21. 321 CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları	51
Şekil 5.22. 316L CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi	51
Şekil 5.23. 316L CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	51
Şekil 5.24. 316L CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları.....	52
Şekil 5.25. 316 CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi	52
Şekil 5.26. 316 CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı	53
Şekil 5.27. 316 CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları	53

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Yakıt pili parametreleri	14
Tablo 3.1. PVD yöntemi ile kaplanan kaplamaların genel özellikleri	34
Tablo 3.2. Deneysel çalışmada kullanılan metallerin kimyasal bileşimleri.....	35
Tablo 3.3. Deneysel çalışmada kullanılan metallerin mekanik özellikleri	35
Tablo 4.1. VoltaLab 80 PGZ402 teknik özellikleri	39
Tablo 5.1. Numunelerin korozyon oranları($\mu\text{m}/\text{yıl}$)	54
Tablo 5.2. Numunelerin korozyon akımı($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	54
Tablo 5.3. Materyallerin korozyon oranları	55
Tablo 5.4. 2010 için DOE korozyon dayanımı, temas direnci ve maliyet hedefleri..	56

ÖZET

Anahtar kelimeler: PEM yakıt pili, metalik çift kutuplu plaka

Dünya nüfusunun hızla artmasına paralel olarak insanların enerjiye olan ihtiyacı da artmaktadır. Fosil kaynaklı yakıtlar ile karşıladığımız enerji ihtiyacı sonucunda çevreye saldıığımız yanma ürünü gazlar gezegenimizin dengesini bozmaktadır. Aynı zamanda petrol rezervlerinin de tükenmeye başlaması göz önüne alındığında enerji ihtiyacını karşılamak için alternatif enerji yöntemlerinin geliştirilmesi gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Yakıt pilleri alternatif enerji kaynaklarının en önemli elemanlarıdır. Yakıt pillerinin ticarileştirilmesinin önünde bulunan engellerden birisi de grafit çift kutuplu plakaların maliyet ve işleme sorunudur. Bu yüzden çift kutuplu plaka malzemesi olarak grafit yerine metal alaşımların kullanılması fikri gündeme gelmiştir. Fakat metallerin yakıt pilinin sert asidik ve nemli ortamında kimyasal korozyona maruz kalması ve yüzeyinde oksit tabaka oluşması nedeniyle yakıt pilinin çıkış verimi oldukça düşmektedir.

Bu çalışmada çift kutuplu plaka malzemesi olarak metal alaşımlar seçilmiş ve korozyona karşı dayanıklılığını artırmak için yüzeyine çeşitli kaplamalar yapılarak yakıt pili ortamında gösterdiği davranışlar incelenmiş ve literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

EVALUATION OF METALLIC BIPOLAR PLATE FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL

SUMMARY

Key Words: PEM fuel cell, metallic bipolar plate

According to the increase of the worlds population, human being is also necessities the energy. To compensate the energy need from the oxidation of fosil source fuels, we release noxious gases to the atmosphere and damage the earts composure. At the same time if we consider the fuel reserves commence to exhaust, the issue of compensate the energy need from the alternative energy sources must be research.

Fuel cells is the most important memberses of the alternative energy sources. The handicap of ommercialization the fuel cells is the graphite that it has high cost and processing hassle. Thats why recently metal material for bipolar plate in place of graphite is putted on the agenda. But in the fuel cells harsh acidic and humidity environment, metals exposed to chemical corrosion and because of forming an oxide layer on the surface of the plate the fuel cells output will be quite low.

In this study metal materials is chosen for bipolar plate and inorder to increase the corrosion resistance various coatings applied the surface of the plate. Metal plates behavior in the fuel cell environment is investigated and compare with the other results.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hızla artmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli ortama yayılmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunlarına yol açmaktadır.

Sera etkisi yenilenebilir enerji kaynaklarını gündeme taşıyan çevre sorunlarının başında yer almaktadır. Fosil yakıtların tüketiminin azaltılması, bu yakıtların yüksek verimle yanmalarının sağlanması, yanma sırasında oluşan CO_2 'in absorpsiyon gibi yöntemlerle tutulması ve karbon sayısı düşük veya hiç karbon içermeyen yakıtların kullanılması sera gazlarının etkisinin azaltılması için alınan bazı önlemlerdir. Emisyonların azaltılması için, ulaşım sektöründe yakıt tüketiminin azaltılması, alternatif yakıtların kullanılması, ulaşım planlaması, trafik düzenlenmesi gibi önlemler alınmaktadır [1].

Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak doğal enerji kaynakları (Güneş, Rüzgar, Jeotermal, Hidroelektrik vb.) ve nükleer enerji ele alınmaktadır. Ancak bu kaynakların hiçbiri fosil yakıtların en kritik olduğu alanda yani taşıtlarda kullanılmaya uygun değildir. Güneş pilleri, gündüz gece zaman dilimine ve mevsimlere göre değişen ışık şiddetine bağlı olarak elektrik enerjisi üretirler. Benzer biçimde bir rüzgâr türbininin üreteceği elektrik enerjisi de, rüzgâr hızına dolayısıyla iklim şartlarına bağlıdır. Bu amaçla yeni enerji kaynağı arayışları devam etmektedir. 19. yüzyılın ortalarında yakıt pillerinin elektriksel enerji dönüşüm sistemi olarak bulunması Sir William Grove'a atfedilebilir fakat prensip olarak Basle Üniversitesinde bir profesör olan Christian Friedrich Schönbein tarafından

keşfedilmiştir. Bu yıllarda ortaya konan yakıt pili fikri birincil enerji kaynaklarının bolluğu ve ucuzluğu sebebi ile ihmal edilmiştir [2].

20. yüzyılın başlarında kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesi elektriğin kullanım alanlarının artmasından dolayı çok önemli bir hale gelmiştir. Yeni yüzyılın enerjisi olarak adlandırılan Hidrojen Enerjisi, bu arayışların önemli sonucudur. Yapılan çalışmalar sonucunda maliyetlerin hızla düşmeye başlaması ve temiz enerji kaynağı ihtiyaçlarının ortaya çıkması, tersine elektroliz olarak da adlandırılabilir işlemi gerçekleştirmeye yarayan sistemi yani yakıt pillerini (Fuel Cell) ortaya çıkarmıştır [3].

Yakıt pili özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında hızlı bir gelişim süreci sergilemiş yeni bir enerji üreticidir. Isı makinelerinde söz konusu olan “yakıt kimyasal enerjisi-ısı enerjisi-mekanik enerji” dönüşümü yerini yakıt pilinde, “yakıt kimyasal enerjisi-elektrik enerjisi-mekanik enerji” dönüşümüne bırakmaktadır. Yakıt pilinde yanma olmaksızın, elektrokimyasal bir dönüşüm ile elektrik üretilmektedir. Bu elektrik ise istenilen herhangi bir amaçla kullanılabilir. Örneğin bir elektrik motoru tahrik edilerek taşıta hareket sağlanması mümkündür. Yani yakıt pilinin taşıtta kullanılması halinde mekanik enerji; krank-biyel mekanizması yerine, elektrik motoru ile sağlanarak; pek çok karmaşık ve günümüze göre hantal denilebilecek mekanizma ortadan kalkmaktadır. Bu mekanizmaların yol açtığı titreşim, gürültü, mekanik kayıplar, karışık yapı, yüksek sıcaklık ve zararlı emisyonlardan kurtulmak mümkün olabilmektedir [4].

Son yıllarda yakıt pili teknolojilerine olan ilgi gittikçe artmaktadır. Özellikle polimer elektrolit membranlı (proton değişim membran, PEM) yakıt pillerinde büyük gelişmeler kaydedilmiştir. PEM yakıt pilleri; düşük çalışma sıcaklıkları, yüksek güç yoğunlukları ve yüksek enerji dönüşüm verimlerinden dolayı otomobiller ve sabit uygulamalar için potansiyel bir güç kaynağı olarak oldukça dikkat çekmektedir. [9]

Pek çok yakıtın kullanımına uyumlu olabilen yakıt pilinde hidrojenin yakıt olarak kullanımı halinde reaksiyon sonrası emisyon olarak yalnızca su oluşmaktadır. Yüksek verimlilik, yakıt pili tipine bağlı olarak düşük çalışma sıcaklığı, hareketli parça içermemesi ve bu nedenle titreşimsiz çalışma, hızlı cevap süresi ve az mekanik aksam temel üstünlükleri olarak sayılabilir [4].

Bağımsız ve dağıntık biçimde enerji üretimine olanak sağlayan yakıt hücreleri, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de giderek önem kazanacak ve geniş uygulama alanları bulacaktır.

Polimer elektrolitik membran yakıt pilleri taşınır uygulamalarda U.S. Department of Energy (DOE) tarafından içten yanmalı motorların yerine geçebilecek en önemli aday olarak kabul edilmiştir. Metalik çift kutuplu plaka ve membran elektrot birleşimi (MEA) PEM güç yığınının çok önemli öğeleridir ve bu iki elemanın dayanıklılığı ile imalat maliyetleri piyasada yerini alabilmesi ve diğer enerji kaynakları ile rekabet edebilmesi için geliştirilmelidir.

Çift kutuplu plakalar bir hidrojen yakıt pili güç stağının omurgasını oluşturmaktadır. Hücreler arasında akım toplayıcı olarak görev yapar, hidrojen ve oksijen olarak adlandırılan reaktant gazlarına kanal vazifesi görür. Çift kutuplu tabakalar seri imalat ile üretilir, bu yüzden üstün imal edilebilir özellikteki malzemeler kullanılmalı ve otomatikleştirilmiş üretim sistemlerine uyumlu, uygun maliyetle malzemeler kullanılmalıdır. Şu an grafit kompozitleri düşük yüzey temas dirençleri ve yüksek korozyon dayanımı/direnci sebebiyle dikkate alınan metalik çift kutuplu tabaka malzemeleridir. Ne yazık ki grafit ve grafit kompozitleri kırılgan ve gaz geçirgen, işlenmesi ve seri üretimi zor malzemelerdir. Düşük maliyetle ve kolayca işlenebilen alüminyum, paslanmaz çelik, nikel, titanyum, vb polimer PEM yakıt pili çift kutuplu plakalarda kullanılmaya aday malzemelerdir. Metaller mekanik gerilme, şok ve darbelere daha dayanıklı, gaz geçirgenliği düşük, karbon-karbon, karbon-polimer olarak adlandırılan karbon tabanlı materyallere kıyaslandığında daha uygun maliyet ve kolay üretilebilirlik göstermektedir. Ancak metal bipolar plakalarda temel engeller

PEM yakıt pillerinin içindeki haşın asidik ve nemli ortamın sebep olduğu korozyona karşı metal malzemenin dayanıksızlığı, PEM yakıt pilinin çıkış gücünün düşmesine sebep olan pasif tabakanın oluşması ve plaka yüzeyinden kopup membran ve katalizöre zarar veren metal iyonlardır [5] .

Bu çalışmada paslanmaz çelikten üretilen metalik çift kutuplu plakaların korozyona karşı dayanıklılığının artırılması için plaka yüzeyinde koruyucu yüzey oluşturulacaktır. Yapılan kaplama işlemleri sonrasında çift kutuplu plakaların yakıt pili ortamında maruz kalacakları şartlar altında gösterecekleri davranışlar incelenecek ve ulaşılan sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırılacaktır.

1.1. Önceki Çalışmalar/Literatür özeti

Polimer elektrolitik membran yakıt pillerinde kullanılacak metalik çift kutuplu plakalar ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Hermann ve ark. Çift kutuplu plakaların proton değişmeli membranlı (PEM) yakıt hücreleri için önemini ifade etmişlerdir. Çift kutuplu plakaların yakıtı ve havayı eşit miktarda dağıttığını, elektrik akımını hücreden hücreye ilettiklerini, ısıyı aktif alandan uzaklaştırdıklarını, gazların ve soğutucunun kaçak yapmasını önlediklerini belirtmektedir. Çift kutuplu plaka imalatı için kullanılan malzemeleri özetlemişlerdir[6].

PEM yakıt pilleri için metalik bipolar tabakalar kaplamalı ve kaplamasız olarak tek hücrede test edilmiştir. Akım voltaj ve ömür zaman ilişkileri incelenmiş ayrıca metal iyonlarının membrana bulaşma miktarı ölçülmüştür. Ek olarak materyallerin yüzeyleri birkaç metotla analiz edilmiştir. Yapılan çalışmaya göre esasen ince bir kaplamayla korunan paslanmaz çelik PEM yakıt pilleri için uygun bir malzeme olduğu hücre performansı grafit plaka kullanılan hücreye yakın olduğu tespit edilmiştir [7].

Middelmann ve arkadaşları çift kutuplu plakaların PEM yakıt hücresinin ağırlık ve hacim olarak ana kısmını ve önemli bir maliyet oluşturduğunu vurgulamıştır. Gücü artırmak ve maliyetleri düşürmek için çift kutuplu plakaların kilit parçalar olduğu ifade edilmiştir. Tek ve çift kutuplu plakalar için ısı ve elektrik özellikleri standart plakalara göre daha yüksek kompozit malzeme ve kalıp geliştirmişler ve çift kutuplu plaka üretim sürecini 10 saniyenin altına düşürmüşlerdir. Malzeme verimini artırmak için soğutma kanallarını çift kutuplu plaka üzerine açmışlardır. Çift kutuplu plakalar için toplam kalınlığın 3 mm olduğunu ve yakın gelecekte 2 mm'ye kadar indirilebileceğini ifade etmişlerdir. Yeni geliştirilen plakalarla yakıt pili güç yoğunluğunu 2 kW/l ve 2 kW/kg'a artırmanın mümkün olduğunu göstermişlerdir. [8]

Altın çok iyi korozyon direncine sahip bir malzeme ve mükemmel bir iletken olduğu için bazı araştırmacılar altın kaplamalı çift kutuplu plakalar geliştirmiştir. Hentall[9] ve Woodman[10] tarafından alüminyumdan akım toplayıcı imal edilmiş, daha sonra çözelti prosesi ile alüminyum üzerine altın kaplama yapılmıştır. Bu plakanın kullanıldığı hücrenin performansı grafit çift kutuplu plaka kullanılan hücre performansına kıyas edilebilir derecede iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Wang ve arkadaşları tarafından altın kaplamalı titanyum bipolar plakalar ile kısa süreli yakıt hücresi performans testleri yapılmıştır. Uzun süreli korozyon testi uygulanmadığı için bipolar plakanın uygulanabilirliği onaylanmamıştır. Yapılan çalışmada altın kaplı titanyum plakanın yüzey temas direnci 20-60kgfcm altında $1m\Omega$ 'un altında ölçülmüştür. Hücre polarizasyon eğrisi kaplamalı plakalı hücre performansının grafit plaka kullanılan hücre performansına oldukça yakın olduğunu göstermiştir. Hücre 40C ° sıcaklıkta 5psi basınç ile anot ve katot nemlendirme sıcaklıkları sırası ile 80 ve 90C° olarak test edilmiştir [11].

Brady ve arkadaşları tarafından plaka yüzeyine mikrodelsiz bir kaplama oluşturmak için yeni bir termal nitrüleme işlemi geliştirilmiş ve Ni-Cr temelli plaka üzerine uygulanmıştır. Plaka yüzey temas direncinin dikkate alınmayacak kadar

düşük olduğu ve korozyon dayanımının mükemmel olduğu tespit edilmiştir. Nitrürlenmiş plaka yüzeyi 316SS'ten daha az temas direnci göstermiştir [12].

Makkus ve arkadaşları [13] tarafından farklı paslanmaz çelik bipolar plakaların kullanıldığı yakıt hücresinin testlerini yapılmıştır. Sonuçlar ilk 300 saatlik çalışmada %30–50'lik akım azalması göstermiştir ve membran elektrot birleşiminde yüksek miktarda metal iyonları gözlemlenmiştir. Benzer çalışmalar Davies ve arkadaşları [14] tarafından 310, 316 ve 904L bipolar plakalar ile yapılmıştır. Li ve arkadaşları [15] simüle edilmiş anot ortamında 316SS'yi test etmişlerdir. Paslanmaz çeliğin korozyon dayanımını artırmak için bir kaplama geliştirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Termal nitrürlenmiş paslanmaz çelik plakanın uygulanabilirliği Wang ve arkadaşları tarafından da çalışılmıştır. AISI446 SS için 2 ve 24 saatlik termal nitrüleme işlemi geliştirilmiştir. Hücre polarizasyon verileri 2 saatlik nitrüleme işlemi görmüş plakanın 24 saat işlem görmüş plakaya nazaran daha iyi korozyon dayanımı ve daha düşük yüzey temas direnci sergilediğini göstermiştir[16].

Rujin Tian ve arkadaşları [17] tarafından plazma nitrürlenmiş ostenitli 316 SS bipolar plakanın, Li ve arkadaşları [18] tarafından TiN kaplamalı 316 SS'nin korozyon davranışları simüle edilmiş polimer elektrolitik membran yakıt pili ortamında test edilmiştir. Yazarlar 4 saat için normal yük şartları altında TiN kaplama üzerinde önemli bir etki olmadan TiN kaplamalı 316 SS plakanın daha iyi korozyon dayanımı ve temas direnci gösterdiği sonucuna varmıştır.

BÖLÜM 2. YAKIT PİLLERİ

2.1. Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi

İleri teknoloji görünümüne rağmen, yakıt hücreleri, aslında bilim tarafından 150 seneyi aşkın bir süredir bilinmektedir. 1800’lerde gelip geçici bir heves olarak düşünülmesine rağmen, yakıt hücreleri özellikle İkinci Dünya Savaşı’ndan beri yoğun bir araştırma ve geliştirme çalışmasının konusu olmuştur.

William Robert Grove (1811-1896) [19], 1838’de iyileştirilmiş ıslak hücre bataryasını geliştirmiştir. “Grove hücresi” olarak adlandırılan hücre, çinko sülfat içerisine çinko elektrot ve nitrik asit içerisine platin elektrot daldırılarak oluşturulmuş ve yaklaşık 1,8 volt civarında 12 amperlik akım üretmiştir. Grove [20] elektrotlardan biri sülfürik asit kabına, diğeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrotu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit bir akım akacağını keşfetmiştir. Sızdırmazlığı sağlanan kaplar hem suyu hem de gazı tutmuşlardır. Grove akım aktığı sürece su seviyesinin her iki tüpte de arttığını belirtmiştir.

1800’de İngiliz bilim adamları William Nicholson ve Anthony Carlisle, elektrik yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene ayrılabilceğini ispatlamışlardır. Fakat, elektrik ve su üretmek için gazların birleştirilmesi, Grove’un ifadesiyle “şimdiye kadar kaydedilmemiş ileri bir adım” olmuştur. Grove, birkaç elektrotu seri devre ile bağlayarak bileşimini ayarlamak suretiyle suyun ayrışmasını etkileyebileceğini keşfetmiştir. Bunu “gaz bataryası” adını verdiği ve ilk yakıt hücresi olarak tanımlayabileceğimiz aygıtla başarmıştır.

Kimyager Ludwing Mond (1839-1909)[21], kariyerini nikel arıtma ve soda üretimi gibi endüstriyel kimya teknolojisini geliştirmeye harcamıştır. 1889'da Mond ve asistanı Charles Langer, 0,73 voltta elektrot metrekaresinde 6 ampere ulaşan hidrojen oksijen yakıt hücresini gerçekleştirmiştir. Mond ve Langer hücrede delikli platin ve ince elektrotlar kullanmışlardır. Yalıtkan gözenekli bir malzemeye emdirilmiş yarı katı elektrolit kullanarak başarıya ulaşmışlardır. Buna verilen örnek sulandırılmış sülfürik asit ile doyurulmuş toprak plakadır.

Fredrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), yakıt hücrelerinin çalışma prensibinin anlaşılmasında pek çok teorik çalışma yapmıştır. 1893 yılında, yakıt hücresinin çeşitli bileşenlerinin (elektrot, elektrolit, okside edici ve indirgeyici maddeler, anyonlar ve katyonlar) bağlantılı işlevlerini deneysel olarak belirlemiştir. Grove, gaz bataryasındaki hareketin elektrot, gaz ve elektrolit arasındaki temas noktasında meydana geldiğini kuramsal olarak düşünmüştü, fakat bu düşüncesini daha ileri götürememiştir. Ostwald, fiziksel özellikler ve kimyasal reaksiyonlarla ilişkilendirilen çalışmasında Grove'un gaz bataryasının işleyişini çözmüştür. Ostwald'ın yakıt hücrelerinin kimyası hakkındaki açıklamaları, daha sonraki araştırmacılara temel teşkil eder.

William W. Jacques (1855-1932) [22] elektrik mühendisi ve kimyagerdir. 1896'da Jacques, karbon elektrot ile reaksiyona giren alkali elektrolit içerisine havanın enjekte edildiği bir karbon batarya yapmıştır. Bu buluş, %82'lik verime sahip bir elektrokimyasal hareket yerine, %8 civarında verimi olan bir termo-elektrik hareketle sonuçlanmıştır.

İsviçreli Emil Baur (1873-1944) [23], yirminci yüzyılın ilk yarısı boyunca farklı tiplerdeki yakıt hücreleri üzerinde geniş çaplı araştırmalar yapmıştır. Baur'un çalışmalarına, yüksek sıcaklık aygıtlarını (elektrolit olarak eriyik gümüş kullanılan) ve kil ile metal oksitten yapılmış katı elektrolit kullanılan bir üniteyi içermektedir.

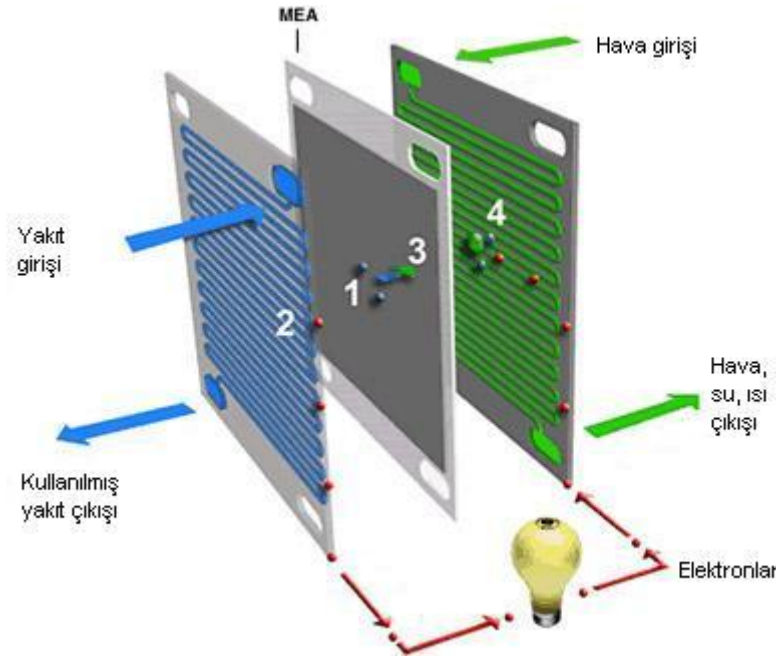
Francis Thomas Bacon (1904-1992) [24], 1930'lu yılların sonlarında alkali yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır. 1939'da nikel delikli kumaş elektrotlar kullanan ve 3000 psi basınç altında çalışan bir hücre yapmıştır. Bacon, 2. Dünya savaşı süresince, kraliyet donanmasının denizaltılarında kullanılacak bir yakıt hücresinin geliştirilmesi üzerine çalıştı ve 1958 yılında İngiliz "National Research Development Corporation" şirketi için 10 inç çapında elektrotları olan bir küme kullanarak alkali hücreyi çalıştırmayı başardı. Pahalı olmasına karşın Bacon'un yakıt hücresi Pratt&Whitney firmasının dikkatini çekecek kadar güvenilir olduğunu ispatladı. Şirket, Bacon'un yakıt hücresine Apollo uzay aracında kullanmak amacıyla lisans verdi.

1950'lerin sonunda NASA, uzay görevinde kullanmak amacıyla kompakt elektrik üretici kurmaya başladı. NASA yakıt hücre teknolojisi ile ilgili yüzlerce araştırmayı destekledi. Son yüzyılda, birçok üretici, içlerinde büyük araba üreticileri ve çeşitli yakıt hücre araçları ve diğer uygulamaların da olduğu yakıt hücre teknolojisini geliştirmeye yönelik araştırmaları desteklemeye devam etmektedir. Yakıt hücre enerjisi, yakın gelecekte geleneksel güç kaynaklarının, hücre telefonlarında kullanılacak mikro yakıt hücrelerinden otomobil yarışlarında kullanılacak yüksek güçlü yakıt hücrelerine kadar değişen sahalarda, yerini alması beklenmektedir.

2.2. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensipleri

Yakıt pilleri prensip olarak akümülatör veya pile benzemektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çevirir. Aralarındaki en büyük fark; akümülatörde, kimyasal enerji kullanımından önce depolanmış durumdadır, yakıt hücresinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretebilir. Yakıt pillerinin çalışma prensibi, elektroliz olayının tersi bir kimyasal reaksiyondur. Elektroliz reaksiyonunda suya doğru akım uygulandığında, oransal hacimlerde oksijen ve hidrojene ayrılmaktadır. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığına göre, mantıksal olarak işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, yani

oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su ve ısı elde edilirken, elektrik enerjisi alınmaktadır. Yakıt pilinde saf hidrojen yerine, kendisinden hidrojen elde edilen hidrokarbonlar da kullanılabilir. Fakat verimi düşürdüğü için tercih edilmemektedir. Şekil 2.1’de yakıt pili çalışma prensibi görülmektedir.



Şekil 2.1. Yakıt pillerinin genel çalışma prensibi[43]

Bir yakıt pili temel olarak anot, katot ve bunlarla temas halinde olan elektrolitten oluşur. Elektrotlar, yüksek gaz geçirgenliğine sahip gözenekli yapıdadır. Tipik bir yakıt pilinde, yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (oksijen/hava) ise katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır [25]. Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroda göç ederler. Katotta oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik üretir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işleminden çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik

üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır. Tüm yakıt pillerinde su, pil çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşur. Su pili terk eder ve böylece pil kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan pillerde soğutma donanımı kullanılması gerekir [26].

Elektrolit: Elektrolit hem çözülmüş reaksiyon gazlarını hem iyonik yükleri elektrotlar arasında taşımakta hem de hücre elektrik devresini tamamlamaktadır. Ayrıca, elektrolit yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının doğrudan taşınmasını önleyecek fiziksel bir engel görevi de görmektedir. Yakıt pillerinde sıvı, nemli katı polimerler ve eriyikler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan elektrolit özelliğine göre yakıt pili çalışma sıcaklığı da değişmektedir. Sulu ve polimer elektrolitli pillerde 80-200 °C (düşük ve orta sıcaklıklı yakıt pilleri), eriyiklerde ise 600-1000 °C (yüksek sıcaklıklı yakıt pilleri) arasında olmaktadır.

Elektrot: Yakıt hücrelerinde gözenekli gaz elektrotları kullanılmaktadır. Çünkü reaksiyon hızını sınırlayan kullanılabilecek reaksiyon alanıdır. Gözenekli elektrotlar yüksek yüzey alanına sahip olduklarından daha yüksek akım yoğunluğu elde edebilirler. Gözenekli elektrotun yakıt hücresindeki fonksiyonları şunlardır:

1. Gaz/sıvı iyonizasyon veya deiyonizasyon reaksiyonlarının gerçekleşebileceği bir yüzey sağlamak.
2. Bir kez oluştuktan sonra iyonların ,A fazlı ara yüzeye/ara yüzeyden uzağa iletmek (bu nedenle elektrotun yüksek elektrikli iletkenliğe sahip malzemeden yapılması gerekir).
3. Yakıt gaz fazı ile elektroliti ayıracak fiziksel engel görevi yapmaktır. Elektrotun ilk görevi gerçekleştirebilmesi ve reaksiyon hızlarını arttırabilmesi için gözenekli bir yapıya sahip olması ve iletken olduğu kadar katalizör özelliğine de sahip olan bir

malzemeden yapılması gerekmektedir. Elektrotun katalitik fonksiyonu düşük sıcaklık yakıt pillerinde daha önemlidir, çünkü iyonizasyon reaksiyonunun hızı sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklığın artırılmadığı durumda reaksiyon hızı katalizör kullanımıyla arttırılmaktadır. Bir başka önemli nokta da gözenekli elektrotların hem elektroliti hem de gazları geçirebilmesi ancak elektrolit taşımaya ya da gazların kurumasına da izin vermemesidir.

İdeal bir gözenekli yakıt hücresi elektrotunda elektrot yüzeyindeki sıvı elektrolit tabakası yeterince ince olmalıdır. Bu durumda karşıt iyon birikmesi, derişim polarizasyonu kabul edilebilir sınırlar içinde kalmakta ve yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir. çünkü ince olan elektrolit tabakası reaksiyon bileşenlerinin elektro aktif bölgelere taşınmasını engellemeyecek (direnç oluşturmayacak) ve kararlı üç faz (katı-sıvı-gaz) ara yüzeyi kurulmuş olacak. Elektrolit miktarı gözenekli yapıda gerekenden fazla olduğundan elektrot “taşmış” olmakta ve derişim polarizasyonu da çok yükselmektedir.

Otomotiv sanayinde kullanılan düşük sıcaklık yakıt hücrelerindeki gözenekli elektrotlar kompozit bir yapıda oluşmaktadırlar. Bu yapı yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı ve bu yüzeyde tutturulmuş platin elektro katalizör ve bağlayıcı olarak da PTFE (politetrafluoroetilen) içermektedir. Bu elektrotlarda, PTFE hidrofobik yapıdadır, ıslanmayı dengeleyici olarak çalışır ve gazı geçiren faz olarak görev alır. Karbon siyahı da malzemenin yüzey özelliklerine bağlı olarak belirli bir miktar hidrofobik özelliğe sahiptir, elektronları iletir ve elektro katalizörlerin tutunması için yüksek yüzey alanı sağlar. PTFE ve karbon kompozit yapısı gözenekli elektrotun içinde çok geniş üç faz ara yüzey oluşturmaktadır. Platin elektro katalizördür ve belirli bir yüzey alan için elektro kimyasal reaksiyonların (oksitlenme/indirgenme) hızını arttırır.

Hücre Modülü: Pillerde olduğu gibi tek yakıt pili hücreleri arzu edilen voltaj seviyelerine ulaşılacak sayıda birleştirilirler ve daha sonra ara bağlantı yardımıyla

tutturulurlar. Düz tabaka hücrelerin yapılandırmasında ara bağlantı ayırıcı tabaka olarak ve iki görevi bulunmaktadır. Bunlar;

- 1.Yan yana duran iki hücre arasındaki seri elektrik bağlantısını sağlamak (özellikle düz tabaka hücreler için),
- 2.Ardışık iki hücrenin yakıt ve oksitleyicilerini ayırmaktır.

Hücrenin diğer önemli parçaları;

- 1.Reaksiyon gazlarını elektrot yüzeyine dağıtan bir plaka; ki bu aynı zamanda hücrenin mekanik dayanımını da sağlamaktadır.
- 2.Sıvı elektrolitli hücreler için elektrolit deposu; kaybolan veya ömrü biten elektroliti yenilemede kullanılır.
- 3.Akım kolektörleri; elektrotlar ve ayırıcılar arasındaki akımın iletilmesini sağlar[26].

2.3. Yakıt Pili Performansına Etki Eden Faktörler

Yakıt pili performansına etki eden birçok faktör vardır. Bunlar çalışma esnasındaki değişkenler, elektrolit-elektrot çiftinin tasarımı ve yapımı ile ilgili değişkenler ve yakıt pili paketinin tasarım ve yapımı ile ilgili değişkenlerdir. Çizelge de bu değişkenler toplu olarak verilmiştir [27].

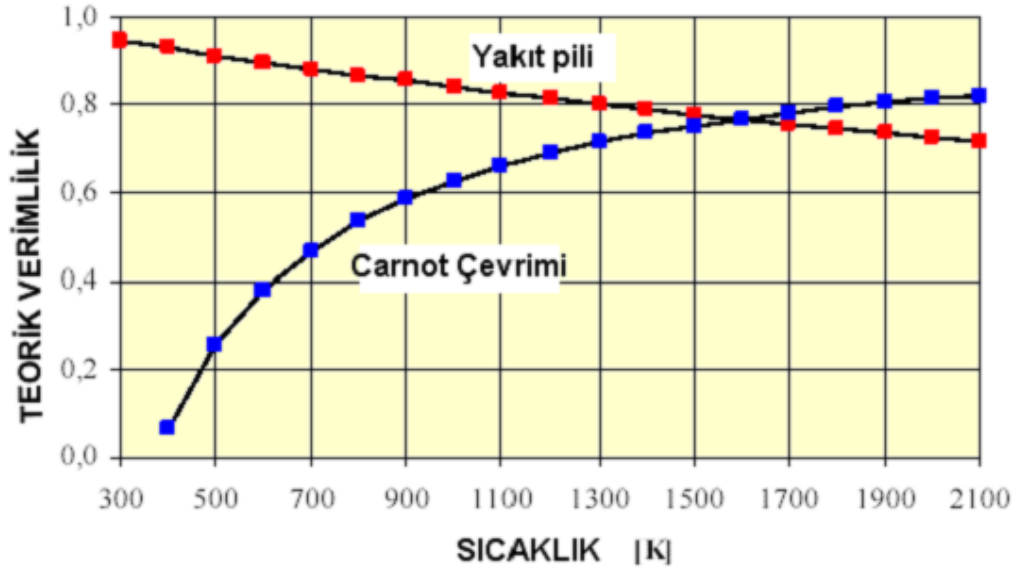
Tablo 2.1. Yakıt pili parametreleri

Değişkenler		Açıklamalar
Paketin çalışması sırasında oluşan değişkenler	Basınç	Pile giren yakıt ve havanın basıncı
	Sıcaklık	Paketin değişik bölgelerindeki sıcaklık noktaları
	Nemlendirme	Paketin anot tarafındaki bağıl nem miktarı
	Stokiyometrik oran	Pakete gönderilen hava / yakıt oranı
Elektrolit – elektrot çiftinin tasarımındaki değişkenler	Elektrolit	Membranın yapısı ve kalınlığı
	Katalizör	Elektrot yüzeyindeki katalizör yapısı ve miktarı
	Elektrot	Elektrot için seçilen malzeme, yapısı ve miktarı
Paket tasarımında oluşan değişkenler	Elektrolit-elektrot çiftinin aktif alanı	Paketteki elektrolit-elektrot çiftinin aktif alan toplamı
	Paketin büyüklük oranı	Paketteki bipolar plakaların genişliği ile kalınlığının oranı
	Pillerin sayısı	Paketteki pillerin sayısı
	Plakaların malzemesi	Bipolar plakaların malzemesi ve tasarımı
	Akış şekli	Bipolar plakalardaki gaz kanallarının şekli
	Gaz dağıtım sistemi	Pakette kullanılan gazların giriş ve çıkışını sağlayan sistemin yapısı ve şekli
	Soğutucu plaka malzemesi	Paket içindeki soğutucu plakaların malzemesi ve tasarımı
	Soğutucu akışkan sıvı	Soğutucu akışkanın türü
	Soğutucu plakaların sıklığı	Soğutucu plakaların sayısı
	Paketin yapısı ve montaj şekli	Bağlantı elemanları ve plakaların montaj edilme şekli

2.4. Yakıt Pillerinin Avantaj ve Dezavantajları

En iyi özellikleri yüksek verimliliklerdir. Yakıt pilleri Carnot Kuramına göre çalışan makinelerin hepsinden üstündür, çünkü Carnot çevriminin formülüne göre; $Max_{verimlilik} = (T_1 - T_2)/T_1$ 'dir ve buda bize ısı enerjisinin tamamının hiçbir zaman mekanik enerjiye çevrilemeyeceğini göstermektedir. Oysa yakıt pillerinde

kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine kayıpsız çevrilir. Aşağıdaki tabloda da açıkça verimlilikler arasındaki fark görülmektedir.



Şekil 2.2. Yakıt pillerinde teorik verimlilik [45]

Yakıt hücreleri, Carnot çevriminin sınırlarına bağlı olmaksızın yakıtlardan doğrudan elektrik elde etmeye yarar. Klasik çevrim teknolojisinde, yakıttan kimyasal biçimde depolanan enerji yanma reaksiyonu ile ısıya ve ısı Rankin çevrimi ile mekanik enerjiye dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında hem Carnot çevrimi sınırı aşılamamakta, hem de mekanik enerji jeneratörde elektriğe dönüştürülürken yeni kayıplar oluşmaktadır. Böylece, verim düşmekte kalabalık bir makine grubu gerekmekte ve çevre kirlenmektedir. Yakıt hücreleri Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmektedir.



Şekil 2.3. Yakıt pili-klasik çevrim karşılaştırması [39]

Hareketli parçaları olmaması nedeniyle geleneksel güç kaynaklarından daha güvenilir olan yakıt hücreleri, gürültü ve çevre kirliliğine neden olmayan, kompakt yapılı ideal bir çevrim aracıdır. Yakıt pilleri kentsel alanlarda sağlığı tehdit eden fotokimyasal duman/sis oluşumunu da azaltmaktadır. SO_2 ve NO_x emisyonu sırasıyla 1.362 g/MW saat ve 1.816 g/MW saattir. CO_2 emisyonu 318 - 182 kg/MW saat düzeyinde geleneksel fosil yakıt güç kaynaklarına benzerler. H_2 'in elektrolizle ve gerekli elektrik enerjisinin yenilenebilir kaynaklardan üretildiği durumda ise sıfır emisyon değerine ulaşmaktadır. Yakıt pili sisteminde daha düşük emisyonla daha yüksek verim elde edilebilir.

Diğer avantajları sıralanırsa:

- Sessiz çalışmalar
- Doğrudan enerji dönüşümü (yakma yok)
- Düşük sıcaklık birimlerinin mümkün olması
- Tasarım dışı yüklerle işletimde iyi performansa sahip olması
- Uzaktan işletim
- Ölçü/boyut esnekliği
- Yakıt esnekliği

- Yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir.
- Katı atık problemi yoktur
- Hızlı yük takip edebilme yeteneği
- Çevreyi kirletmezler
- Modüler sistemlerdir ve taşınabilirler
- Düşük emisyon
- Uzun ömür
- Hareketli parçaları yoktur

Dezavantajlarına gelince:

- Üretimleri ve araştırmaları pahalıdır
 - Güç üretim endüstrisi için tanıdık olmayan bir teknoloji
 - Bazı yakıt türleri için (hidrojen, metanol...) bir dağıtım altyapısı bulunmaması
 - Gelişimleri için yüksek teknolojiye ihtiyaç vardır
 - Ömürlerinin içindeki maddelere bağlı oluşu ve tam belirlenememesi
 - Seri üretimlerinin tam olarak henüz gerçekleştirilememesi
- şeklinde verilebilir.

2.5. Yakıt Pillerinin Türleri

Yakıt pilleri kullandıkları yakıta, elektrolit cinsine ve çalışma sıcaklığına göre farklı isimler alır.

2.5.1. Yakıt pillerinin sınıflandırılması

2.5.1.1. Yakıt pillerinin kullandıkları yakıta göre

1. Proton geçiren polimeri zarlı yakıt Pili (PEMYP)
2. Direk metanol yakıt pili (DMYP)
3. Alkali yakıt pili (AYP)
4. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)
5. Erimiş karbonatlı yakıt pili (EKYP)
6. Katı oksitli yakıt pili (KOYP)
7. Rejeneratif yakıt pili (RYP)
8. Silindirik yakıt pili (SYP)

2.5.1.2. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarına göre

1. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (0-100°C)
2. Orta sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (100-500°C)
3. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (500-1000°C)

2.5.1.3. Yakıt pillerinin kullandıkları elektrolite göre

1. Alkali elektrolitli yakıt pilleri
2. Katı polimerili yakıt pilleri
3. Fosforik asit yakıt pilleri
4. Erimiş karbonatlı yakıt pilleri

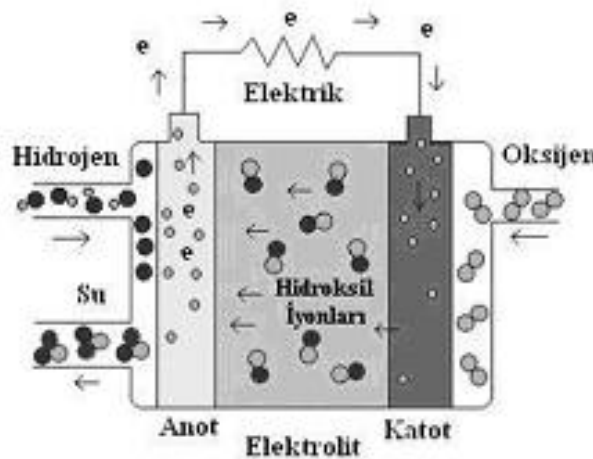
5. Katı oksitli yakıt pilleri

2.5.2. Alkali yakıt pili

Alkali yakıt pilleri geliştirilen ilk yakıt pili teknolojilerinden biri olup, aynı zamanda uzay gemilerinde kullanılan ilk yakıt pili türüdür. Alkali yakıt pillerinde, elektrolit olarak, yüksek işletim sıcaklıklarında (250°C) ağırlıkça % 85 KOH, düşük işletim sıcaklıklarında (<120°C) ağırlıkça %35-50 KOH kullanılır [3]. Bu yakıt pilleri için kullanılabilen katalizör seçeneği (Ni, Ag, metal oksitler, spineller ve soy metaller) diğer yakıt pillerinden daha fazladır.

Alkali yakıt pillerinin en önemli dezavantajı CO_2 zehirlenmesine aşırı duyarlı olmasıdır. Yakıtta veya havada bulunabilecek az miktarda CO_2 bile hücre işletimini etkilemektedir. Bu durum, saf hidrojen ve oksijen kullanımını zorunlu kılmaktadır.

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:



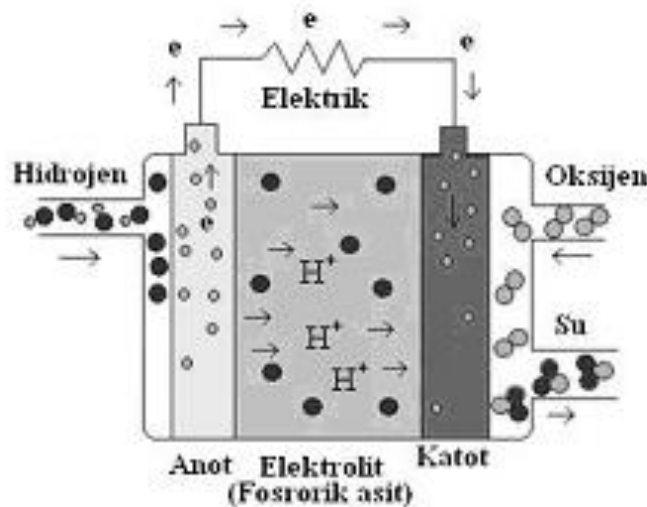
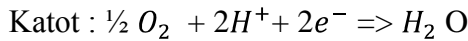
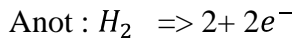
Şekil 2.4. Alkali Yakıt Pili

2.5.3. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

Fosforik asit yakıt pilleri 1990'lı yılların başında ticari olarak kullanılabilir duruma gelmiştir. Bu tip yakıt pillerinin kullanımı sabit güç üretim sistemleri için daha uygundur. Elektrolit olarak derişik (~%100) fosforik asit çözeltisi kullanıldığı bu yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 150 – 220 °C 'dir. Fosforik asit SiC matrisin içinde tutulur. Elektrot olarak ise platin katalizör tabakası içeren gözenekli karbon elektrotlar kullanılır. Fosforik asit yakıt pillerinde elektrik üretim verimi diğer yakıt pili türlerine oranla daha düşüktür (%37 – 42) [28].

Fosforik asidin düşük sıcaklıklarda iletkenliğinin düşük olması nedeniyle bu sistemler yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmayı gerekli kılar. Anottaki Pt katalizörün CO zehirlenmesi ise verimi düşüren en önemli etkenlerden biridir. Bu yakıt pillerinde performansı etkileyen diğer bir faktör ise asidik elektrolit kullanımı nedeniyle oksijen indirgeme reaksiyon kinetiğinin yavaş olmasıdır. Bu durum soy metal katalizör kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bu durum yakıt pili maliyetini 4,000 - 4,500 \$ / kW'a çıkarmaktadır[29].

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:

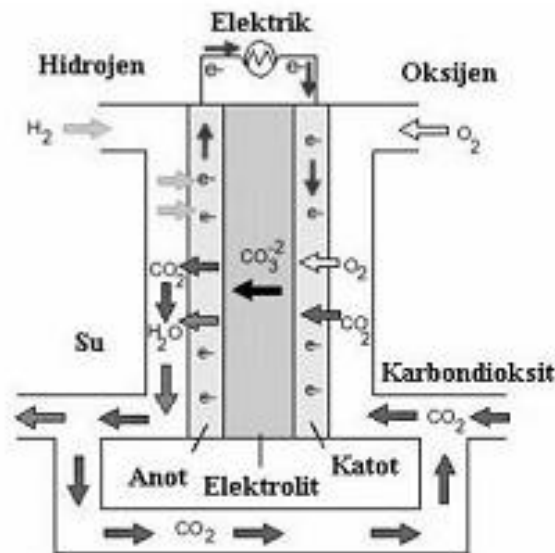
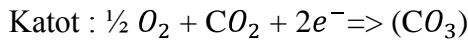
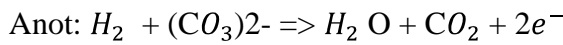


Şekil 2.5. Fosforik Asit Yakıt Pili

2.5.4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)

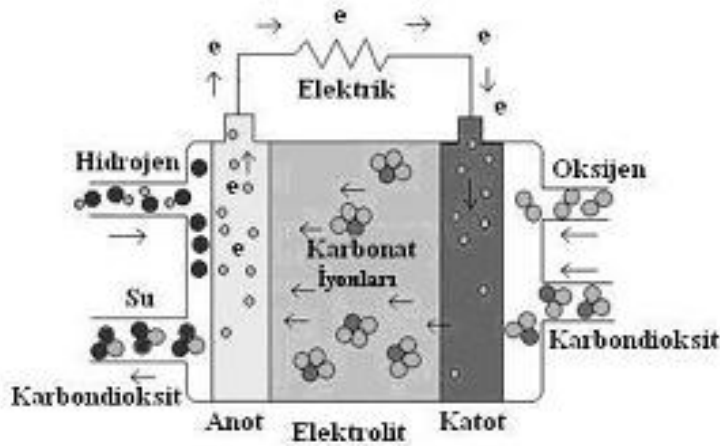
Erimiş karbonatlı yakıt pilleri doğalgaz ve kömür yakmalı güç üretim sistemlerinin yerini alabilecek şekilde geliştirilmektedir. Elektrolit olarak alkali (Li, Na, K) karbonat karışımının kullanıldığı bu yakıt pillerinde elektrolit gözenekli ve kimyasal olarak kararlı LiAlO_2 seramik matrisin içinde tutulur. Oldukça yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle ($600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$) katalizör olarak değerli metal kullanımına gerek duyulmamaktadır. Anot malzemesi olarak Ni-Cr, katot malzemesi olarak da Li-Ni oksit kullanılır. Erimiş karbonatlı yakıt pillerinin verimi %60'a ulaşmaktadır. [28] Erimiş karbonatlı yakıt pilleri diğer yakıt pili türleri gibi, dış yakıt dönüşüm sistemine ihtiyaç duymazlar. Yüksek çalışma sıcaklığından dolayı yakıtlar hücrenin içinde iç yakıt dönüşüm sistemiyle hidrojene dönüşebilir. EKYP'ler CO zehirlenmesine ve diğer empüritelere karşı dayanıklıdır. Bu sistemlerin en önemli dezavantajı ise yüksek çalışma sıcaklığı ve korozyif elektrolit kullanımı sonucu parçaların ömrünün kısa olmasıdır [29].

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:



Şekil 2.6. İç dönüşümlü erimiş karbon yakıt pili

Erimiş karbonat yakıt pilinde anotta meydana gelen karbondioksit gazı bir sistemle tekrar katot elektrotuna gönderiliyor ve geri çevrimle tekrar sisteme sokuluyor ise buna iç dönüşümlü eğer karbondioksit gazı direkt atmosfere veriliyor ise buna da dış dönüşümlü yakıt pili denilmektedir [36].



Şekil 2.7. Dış dönüşümlü erimiş karbon yakıt pili

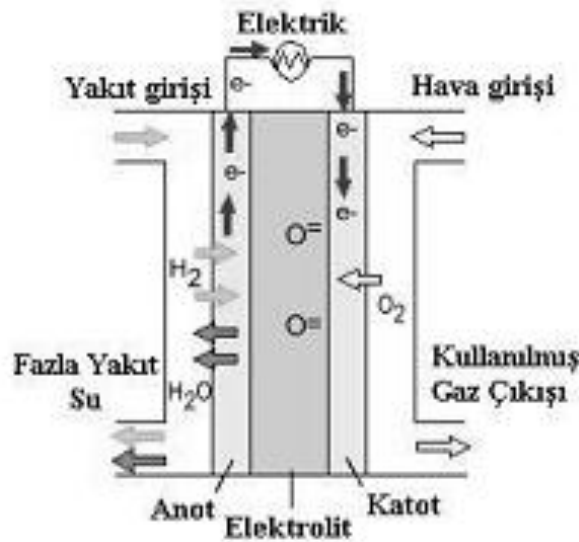
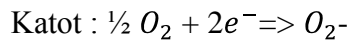
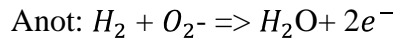
2.5.5. Katı oksitli yakı pili (KOYP)

Katı oksitli yakıt pillerinde elektrolit olarak gözeneksiz metal oksitler, %8 -10 (mol) Y_2O_3 içeren ZrO_2 kullanılmaktadır. Elektrot olarak ise diğer yakıt pillerinde olduğu gibi gözenekli gaz difüzyon elektrotları kullanılmaktadır. Anot ve katot olarak önceleri gözenekli Pt kullanılmaktayken son dönemlerde anot olarak Ni- ZrO_2 (Y_2O_3 içeren) veya Co- ZrO_2 , katot olarak ise Sr yüklenmiş $LaMnO_3$ kullanılmaktadır [28]. Çok yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkün olduğundan ($\sim 1000^\circ C$), düşük sıcaklık uygulamalarındaki gibi pahalı katalizör kullanımına gerek duyulmaz. Yüksek çalışma sıcaklığının iç yakıt dönüştürme sistemine de olanak sağlaması çeşitli yakıtların kullanılmasına imkân tanır. Sistemin atık ısısının yüksek sıcaklıkta olması nedeniyle bu ısı da elektrik üretiminde kullanılmaktadır.

Günümüzde itriyum-zirkonyum veya seryum-gadolinyum oksit karışımları ile yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar vermektedir. Siemens Westinghouse tarafından

100 kW kapasiteli bir ünite 5 yıldan beri kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta çalışabilen, yüksek dayanımlı ve düşük maliyetli sistemler üzerine çalışmalar devam etmektedir [30].

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:



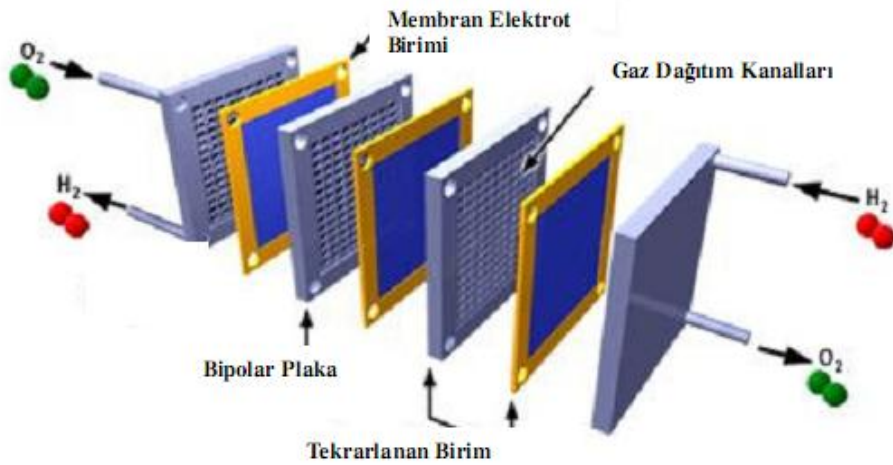
Şekil 2.8. Katı oksit yakıt pili

2.5.6. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)

1950'li yıllarda General Electric tarafından bulunan PEM teknolojisi, o yıllarda ilk defa NASA tarafından Gemini uzay aracında güç ünitesi olarak kullanılmıştır. Günümüzde PEM yakıt pilleri otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmekte ve kullanılmaktadır. [30] PEM yakıt pilleri, elektrolit olarak katı polimer, elektrot olarak ise platin katalizör tabakasıyla desteklenmiş gözenekli karbon elektrotlar kullanırlar. Diğer yakıt pillerine oranla yüksek güç yoğunluğu ve

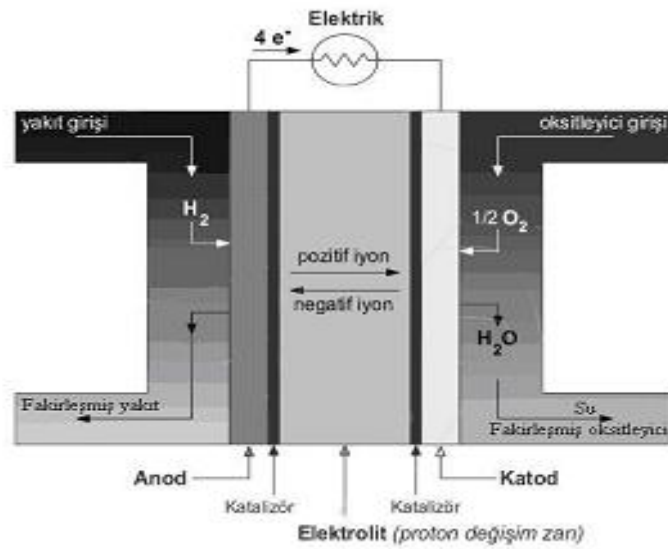
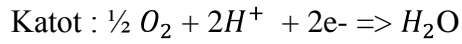
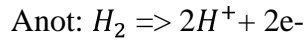
düşük ağırlık ve hacme sahiptirler. PEM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda çalışırlar ($\sim 80^{\circ}\text{C}$). PEM yakıt pillerinin otomotiv sektöründe kullanımını sağlayan önemli avantajları vardır. Bu avantajlar; küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleridir. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, %40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt pillerini tercih edilir konuma getirmektedir [28].

Günümüzde 50 kW'lık güç üreten PEM yakıt pilleri piyasada satılmakta olup, 250kW'a kadar güç üretimi yapan yakıt pilleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu teknolojinin geniş bir kullanım alanına sahip olabilmesi için, birkaç engelleyici özelliği üzerinde çalışmalar da sürmektedir. Bu özelliklerin başında katalizör ve membran malzemelerinin pahalılığından dolayı meydana gelen yüksek fiyat ve düşük sıcaklıklarda çalışmalarından dolayı CO ve diğer safsızlıkların etkisiyle zehirleyici özelliği bulunan saf hidrojen kullanımını zorunlu kılmasıdır. Bu önemli iki problem üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir.



Şekil 2.9. Pem yakıt pilinin tabakaları

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:



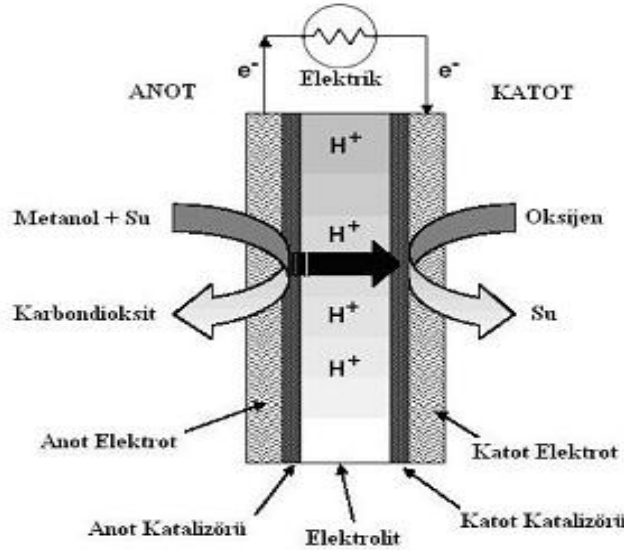
Şekil 2.10. Pem yakıt pili şematik gösterimi

2.5.7. Doğrudan metanol kullanılan yakıt pili (DMFC)

Doğrudan metanol kullanan yakıt pili, özellikleri ve çalışma prensipleri itibariyle proton değişim zarlı yakıt piline benzemektedir. Tek farklılık pilde yakıt olarak saf hidrojen değil de hidrojen elde edilebilen metanol kullanmasıdır.

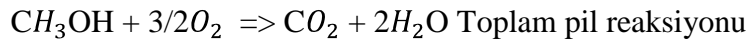
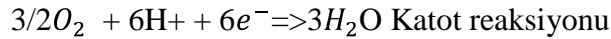
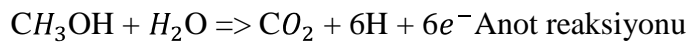
Bu tip yakıt pillerinde elektrolit olarak, proton değişim zarlı yakıt pilindeki polimer zar kullanılmaktadır. Ancak doğrudan metanol kullanılan bu tip pillerde hidrojen doğrudan sıvı metanolden elde edilmekte, böylece yakıt yakarak hidrojen elde etme ünitesine gerek kalmamaktadır. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirerek metanolün parçalanması sonucu protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana

gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit zarından geçerek katoda hareket etmektedir ve katot üzerinde beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek suyu oluşturmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen termodinamik potansiyeller, oluşturulan dış devre bağlantısıyla gerilim oluşmasını ve elektrik üretilmesini sağlamaktadır [33].

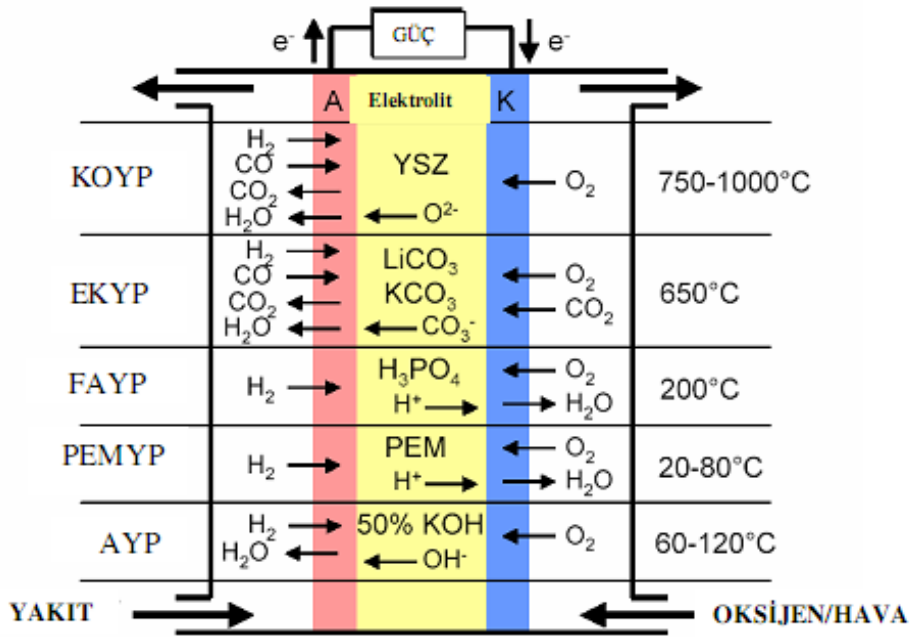


Şekil 2.11. Doğrudan metanol yakıt pili

Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinin çalışması esnasında katot, anot ve pil de toplam meydana gelen kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Toplam reaksiyonda görüldüğü gibi pil yan ürün olarak dışarıya karbondioksit ve su vermektedir. Bu pillerin verimleri %40 civarındadır ve çalışma sıcaklıkları 50–100 °C arasındadır. Metanolün (CH_3OH) düşük sıcaklıkta karbondioksit ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt pillerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki



Şekil 2.12. Yakıt pili türleri, gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma sıcaklıkları

artış, fiyatta artışa neden olmakta ve bu özellik DMFC için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Sıvı yakıt kullanımına imkân sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olmaları ise önemli avantajlarıdır. Geliştirme aşamasında olan DMFC teknolojisi, gelecekte cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve taşınabilir güç kaynakları için potansiyel bir güç kaynağı olarak görülmekte ve bu tip yakıt pilleri üzerindeki çalışmalar hızla devam etmektedir [34].

BÖLÜM 3. BİPOLAR PLAKALAR

Yakıt pili temel olarak membran, anot ve katot katalizör tabakaları, gaz difüzyon tabakası, sızdırmazlık elemanları ve bipolar plakadan oluşan tek hücre ve bu hücrelerin birleştirilmesinden oluşan staktan oluşmaktadır. Çift kuplu plaka ancak birden fazla hücrenin birleştirilmesi durumunda hücreleri birleştirmek amacıyla kullanılmaktadır.

Çift kutuplu plakaların sistem içindeki görevleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

Yakıt ve oksitleyicinin hücre içindeki dağılımını sağlamak

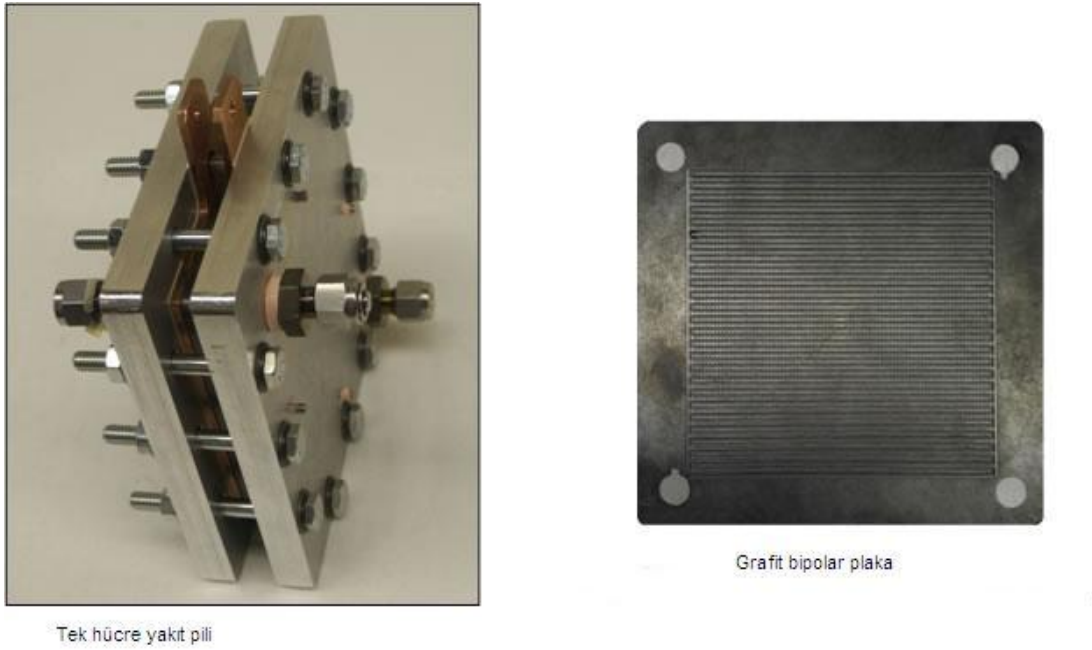
Hücre içindeki suyun kullanımını yönetmek

Tek hücrelerin yığınlardan ayrılmasını sağlamak

Üretilen akımın hücreden taşınmasını sağlamak

Isı dağılımını yönetmek.

Şekil 12’de bipolar plaka ve tek hücreli yakıt pili görülmektedir. Şekildeki plaka üzerine açılmış kanallar vasıtası ile yakıt ve oksijen hücre içinde dolaştırılmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalardan anlaşıldığı üzere bipolar plaka üzerindeki kanalların formunun dahi yakıt pili performansını etkilediği göz önüne alınırsa bipolar plakaların yakıt pili için önemi anlaşılmış olacaktır.



Şekil 3.1. Tek hücreli yakıt pili(solda), Grafit bipolar plaka(sağda) [42]

Günümüzde bipolar plaka malzemesi olarak kullanılan grafit ve grafit esaslı kompozitlerinin işlenebilme ve kırılabilirlik sorunları nedeniyle metal alaşımların bipolar plaka malzemesi olarak kullanımı gündeme gelmiştir. Bilhassa paslanmaz çeliklerin bu konu için aday malzeme oldukları literatür özeti kısmında belirtilmiştir. Fakat metallerin yakıt pili içindeki korozyon ortamına karşı dayanıklılığının artırılması için yüzeylerine koruyucu bir tabaka uygulanması şarttır.

PVD yönteminin üstün özelliklerinden dolayı metalik bipolar plaka üretimine fayda sağlayacağı düşünülmüş ve takip eden bölümde bu işlemde bahsedilmiştir. PVD yöntemi ile yapılan CrN ve TiN kaplamalarının korozyona karşı dayanıklılığı Tablo 3.1’de görülmektedir. PVD yönteminin ve CrN-TiN kaplamaların bipolar plakalara sağlayacağı fayda düşünülerek deneysel çalışmada kullanılmıştır.

3.1. PVD (Physical vapor deposition) Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

PVD Physical Vapor Deposition kaplama teknolojisi 1800'lü yıllardan beri bilinmekte, ancak son 50 senedir kendisine endüstride bir yer bulabilmiş ince film kaplama tekniğidir. Günümüze kadar geliştirilen farklı kaplama işlemleri ile uygulanan bu tekniğin mekanizması basitçe şöyledir. Vakumlu ortamda, bir ısıtıcı(rezistans, lazer, elektron bombardımanı vb.) ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilir. PVD'nin Türkçedeki karşılığı “fiziksel buhar biriktirme” olarak tanımlanmıştır. PVD kaplama tekniği; katı haldeki ham maddenin yüksek enerji ile plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemi olarak özetlenebilir. Bilimsel anlamda ilk olarak 19. yüzyıl sonlarında çalışmalara başlanmış, vakum teknolojisindeki gelişmeler ile bu çalışmalar hız kazanmıştır. Özellikle sanayileşmenin artması ile birlikte aşınma dayanımı ciddi anlamda bir ihtiyaç haline gelmiş ve 1960'lı yıllarda günümüzde kullanılan sistemlerin ilk adımları atılmıştır.

PVD kaplama tekniğinde; kaplanacak malzeme yüksek vakumlu bir kabine yerleştirilir ve yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma ile kaplanır. Kaplamanın homojen olabilmesi için kaplanacak malzemeye maksimum hareket kazandırılır. Yarıiletken endüstrisinin gelişimi ile kendine endüstride yer bulabilen PVD tekniği, günümüzde pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Mikroelektronik, tıp, dekoratif amaçlı, korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalar vb. alanlarında kullanılmaktadır. Gittikçe büyüyen pazar payları PVD kaplamanın yaygınlaştığının bir göstergesidir. 1999 yılında PVD sert kaplamaların pazar boyutu, çok büyük bir kısmı kesici takımlar olmak üzere 750 milyon dolar civarında olmuştur. Diğer önemli uygulamalar; şekillendirme takımları, plastik kalıplama takımları, makine parçaları, dişli parçaları ve dekoratif parçalara uygulanan kaplamalardır. Son yirmi yılda pazarın büyüme hızı % 15 olmuştur ve önümüzdeki on yıl içinde de bu seviye kalacaktır. En yüksek büyüme hızı makine ve

dişli parçaların kaplamaları için beklenirken, takım kaplamaları için büyüme % 10 olacaktır. Seramik kaplı malzemelerin hitap ettiği temel endüstri sektörleri; güç makineleri, gemi makineleri, kimya endüstrisi, tekstil sanayi, savunma sanayi, makine imalat sanayi, havacılık ve uzay sanayi ve otomotiv endüstrisidir.

CVD' ye (kimyasal buhar depozisyonu) göre daha büyük hızı büyümektedir. Metal şekillendirmede (delme, şekillendirme takımları, kalıplar) PVD teknolojisinin uygulanması, CVD' ye göre daha azdır ancak her ikisi de diğer yüzey sertleştirme tekniklerine göre daha başlangıç aşamasındadırlar. Bunun nedeni birbirleriyle fiyat konusunda rekabet edememeleridir. Kaplamalar için hala yer değiştirebilecekleri çok büyük bir kaplamasız pay vardır. Takım pazarında yıllık toplam %3 büyüme tahmin edilirken, takım kaplama endüstrisinde yıllık %10 büyüme beklenmektedir. Son yirmi yılda sert kaplama teknolojisinde en önemli gelişme sert metal ve yüksek hız çeliği takımlarının kullanıldığı kesici takım endüstrisinde olmuştur. Sert kaplamalar, endüstriyel olarak etkili tribolojik korunma için bir yüzey modifikasyonudur. Gelişme, kimyasal buhar depozisyonu (CVD) ile başlamış fiziksel buhar depozisyonu (PVD) ve türevleri ile devam etmiştir.

PVD teknolojisinin CVD' ye göre en büyük avantajı sert metal ve yüksek hız çeliklerinin özelliklerini etkilemeden düşük sıcaklıklarda kaplama yapılabilmesidir. CVD' de gerekli olan yüksek kaplama sıcaklıkları(850-1000 C), normalde çeliklerin temperlenme sıcaklıklarını aşmaktadır, bu nedenle takım çeliklerinde CVD kullanmak imkânsızdır. Sert metal altlıkların, özellikle tokluk gibi özellikleri sıcaklıklarında süreye bağlı olarak düşmektedir. Diğer yandan PVD teknolojinin kaplama, 200-500 C aralığında gerçekleştirilir. Bu sıcaklık aralığı takım uygulamalarında kullanılan altlıkların özelliklerine etkimez. PVD ile sert metal takım ve belirli kaplama uygulamalarında sıfırdan başlayarak büyümekte olan bir pazar kazanmıştır ve belirli uygulamalarda CVD ile rekabet halindedir. PVD uygulamalarında en geniş olarak kullanılan kaplama TiN katmanlardır. Takım uygulamaları için yeterli sertlikleri, çatlak yayılmasına karşı etkili olan basma-kalıntı

gerilmeleri, kaplama-altlık arasında yapışma özellikleri, kesme işlemi esnasında sağladıkları uygun ara yüzey geometrileri ve çok ilginç olarak altına benzeyen renkleri, bu kaplamaların her zaman tercih edilmesini sağlamıştır. Ancak sürekli gelişen teknoloji sürekli bir değişimi de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle takım endüstrisindeki kaplama araştırmalarında TiN kaplamalara alternatif arayışlar devam etmektedir. Geçiş metallerinin oluşturduğu nitrürler (TiN, TiAlN, CrN, ZrN vb.) halen çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. NbN kaplamalar da yıllardır elektronik endüstrisinde kullanılmalarına rağmen tribolojik özellikleri yeni fark edilmiştir [37].

3.1.1. İnce film kaplama teknikleri

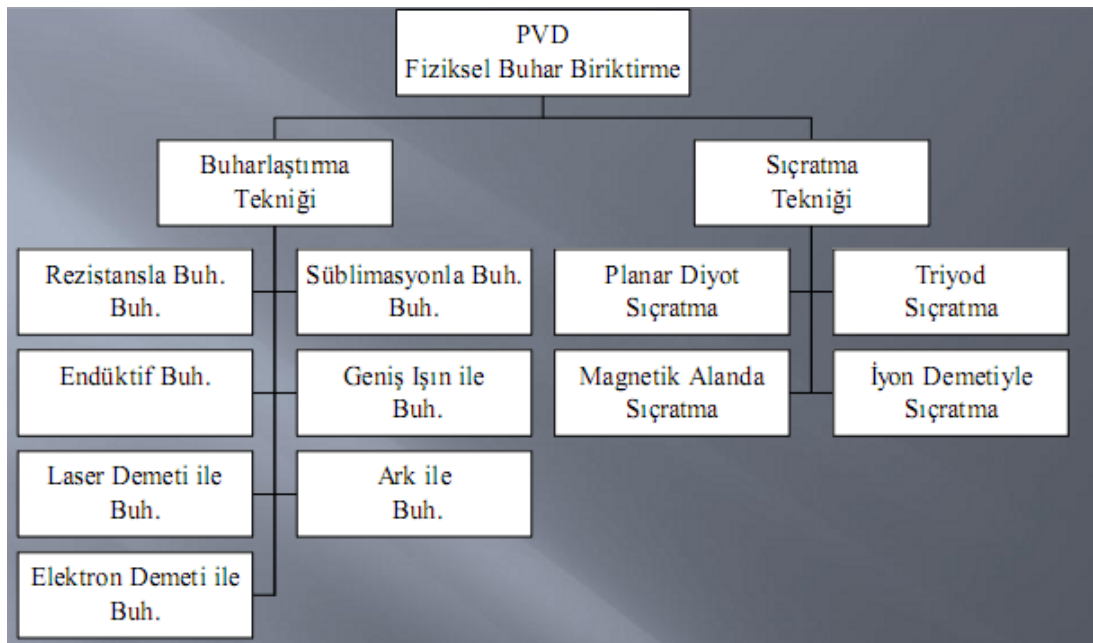
- Termal Buharlaştırma Biriktirme
- Saçtırma Biriktirme
- Katodik-Ark Biriktirme
- İyon Kaplama
- Lazer Biriktirme (PLD)
- Elektron Demeti (EBPVD)

3.1.2. PVD yöntemi ile yapılan kaplama türleri

- TiN: Titanyum Nitrür Kaplamalar
- NbN: Niyobyum Nitrür Kaplamalar
- CrN: Krom Nitrür Kaplamalar
- TiAlN:Titanyum-Aliminyum Nitrür Kaplamalar

3.1.3. PVD tekniği ile yapılan kaplamaların özellikleri

- 1- Isıl işlem görmüş takım çeliklerinin 180-1600 C arasında kaplanabilmesi ve parçalarda sertlik kaybı olmaması
- 2- Kaplanan tabakalarda çok yüksek tutunma kuvvetlerinin oluşması ve yüzeyden pul pul dökülmemesi
- 3- Sık dokulu kristal tabaka yapısının olması
- 4- Çok ince (1-5 μM) kaplama yapılabilmesi ve parça toleransının muhafaza edilmesi
- 5- Kompleks geometrik parçaların döner mekanizmalarla homojen özelliklerde kaplanabilmesi
- 6- Köşelerin ve keskin uçların keskinliğinin bozulmadan kaplanabilmesi
- 7- Takımların ve kalıpların bilendikten sonra tekrar kaplanabilmesi
- 8- Kaplamaların sökülerek tekrar kaplama yapılabilmesi [38]



Şekil 3.2. PVD buharlaştırma ve sıçratma teknikleri

3.1.4. PVD kaplama prosesinin avantajları

- Kaplama bileşimi çok geniş bir aralıkta değişir,
- Proses sadece kararlı maddelerin kaplama malzemesi olarak kullanılması yanında yarı kararlı maddelerin kaplamada kullanılmasına imkan sağlar,
- Biriktirme hızı yüksektir,
- Tabaka-altlık arasında iyi bir yapışma söz konusudur,
- Proses her türlü altlık üzerine tabaka kaplanmasına izin verir,
- Sistem insan sağlığı ve çevre kirliliği açısından bir problem oluşturmaz.

Tablo 3.1. PVD yöntemi ile kaplanan kaplamaların genel özellikleri

Özellikler	TiN	CrN	TiAlN
Renk	Altın renkli	Gümüş/metal	Antrasit /mavi
Sertlik Hv0.05	>2400	2000	3300
Maksimum sıcaklık °C	500	600	700
Maksimum tabaka kalınlığı (µm)	3	15	3
Sürtünme katsayısı	0.4	0.3	0.3
Yoğunluk g.cm-3	5.2	6.1	5.1
Abrazif aşınmaya direnç	++	++	+++
Adhezif aşınmaya direnç	++	++	
Tribolojik aşınmaya direnç	++	++	+++
Korozyona karşı direnç	+	++	++

Tablo 3.2. Deneysel çalışmada kullanılan metallerin kimyasal bileşimleri

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%MO	%Ti	%N
316Ti	0.035	0.64	1.67	0.026	0.001	16.5	10.7	2.05	0.37	0.015
321	0.04	0.53	1.67	0.029	0.001	17.1	9.2	-	0.35	0.11
316L	0.018	0.52	1.18	0.026	0.001	17.03	10.18	2.06	-	0.044

Tablo 3.3. Deneysel çalışmada kullanılan metallerin mekanik özellikleri

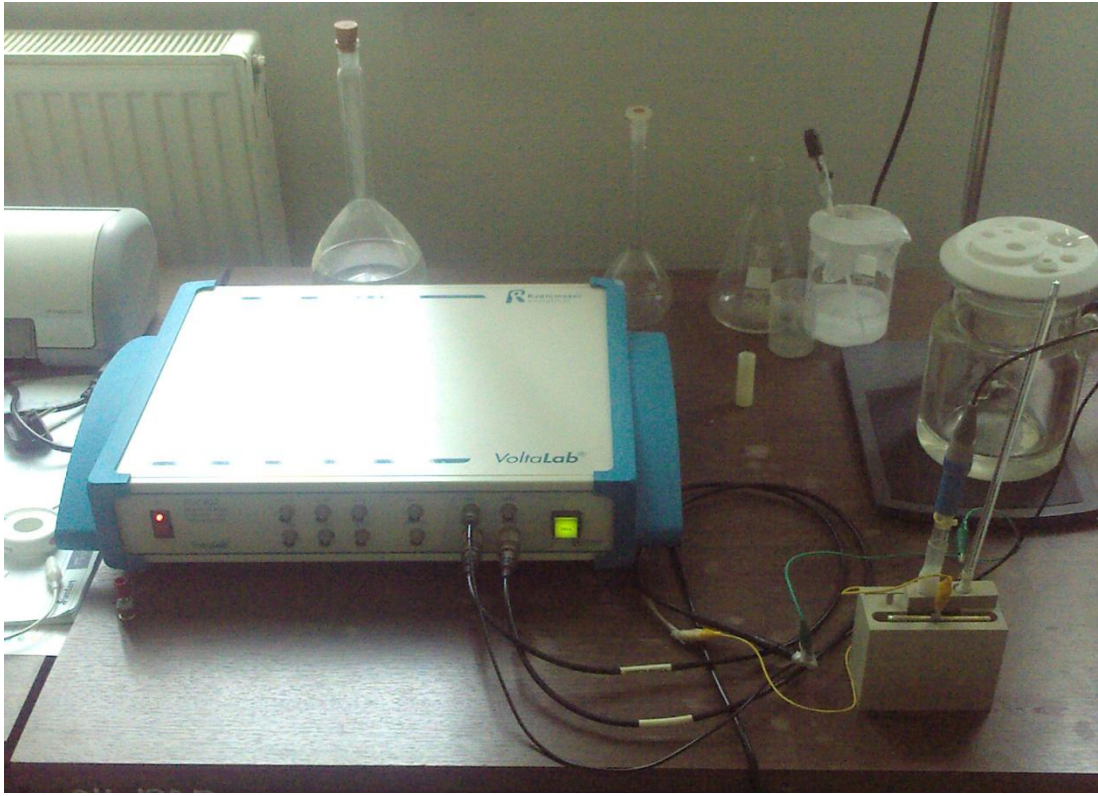
		Rp0.2 N/mm ²	Ro1.0 N/mm ²	Rm N/mm ²	A5 %	A50 %	Sertlik HB30
316Ti	E	286	324	579	54	52	168
	A	303	331	576	55	53	173
321	E	215	239	579	70	64	130
	A	222	246	588	71	64	-
316L	E	240	270	530	40	40	-
	A	-	-	680	-	-	217

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

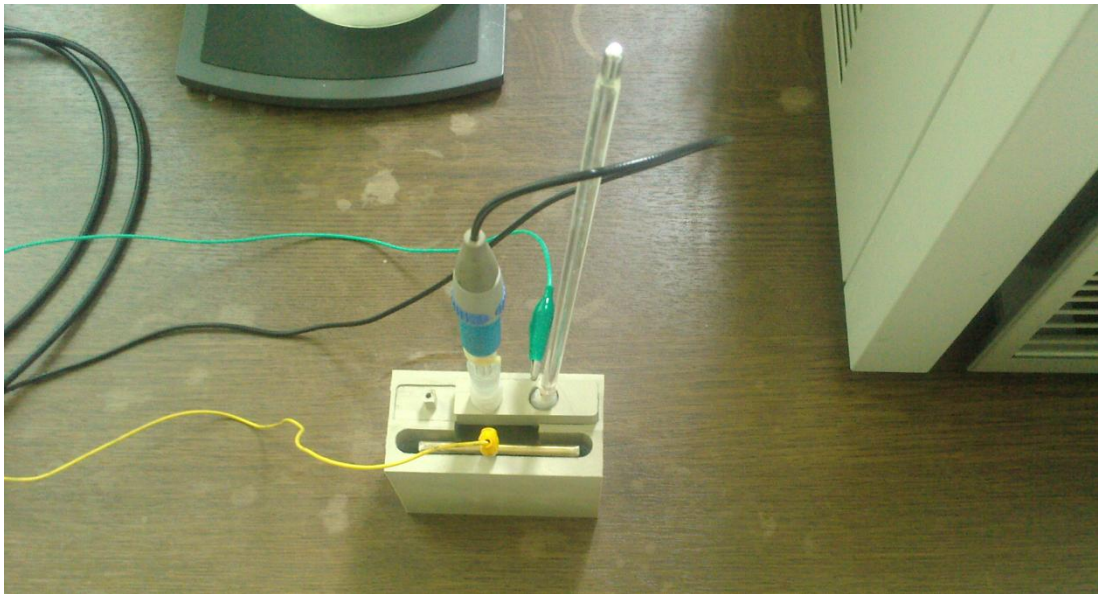
4.1. Deneysel Düzenek

Yakıt pillerinde kullanılacak çift kutuplu plakaların sağlaması gereken şartların en önemlileri kimyasal korozyon dayanımıdır. Plakaların bu şartları sağlamasının yanı sıra üretim maliyetleri düşük olmalı, üretilebilirlik ve işlenebilirlik özellikleri iyi olan malzemelerden imal edilmelidir. Kimyasal korozyon dayanımı yüksek ve yüzey temas direnci düşük olan grafit plakalar gerekli şartlardan üretilebilirlik ve işlenebilirlik özelliklerini sağlayamamaktadır. Bu yüzden çift kutuplu plakalar için alternatif malzeme konusu gündeme gelmiştir.

Paslanmaz çeliklerin korozyon dayanımının iyi seviyede olması, kolay işlenmesi, uygun maliyetleri ve düşük gaz geçirgenlikleri sebebiyle tercih edilmiştir. Bu çalışmada çift kutuplu plaka malzemesi olarak 304, 316, 316L, 321, 316Ti paslanmaz çelikleri kullanılmıştır. Plakaların yüzey pürüzlülüğünü iyileştirmek için yüzeylerine polisaj işlemi uygulanmıştır. Ardından korozyon dayanımını artırmak için PVD yöntemi ile farklı kalınlıklarda CrN ve TiN kaplanmıştır. PVD yönteminin üstün özellikleri ve CrN ile TiN kaplamalarının yüksek korozyon dayanımları sebebiyle bu metotlar seçilmiştir.



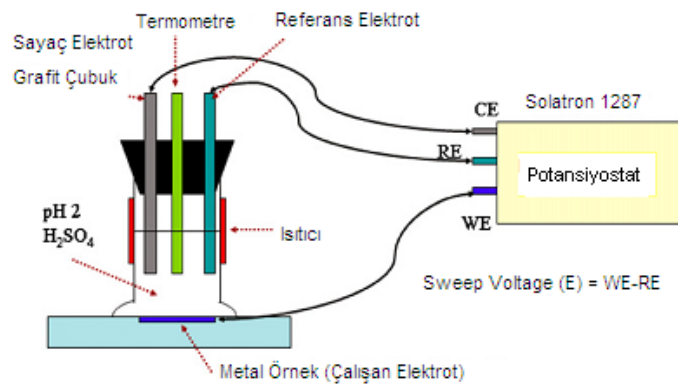
Şekil 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan potansiyostat ve korozyon düzeneği



Şekil 4.2. Korozyon düzeneği, referans ve karşıt elektrotlar

4.2.1. Korozyon testi

Bir malzemenin korozyon özellikleri polarizasyon testi ile belirlenir. Plakaların korozyon dayanımı da bu yöntem ile tespit edilmiştir. Korozyon hücresinin elemanları: çalışan elektrot olarak metal örnek(Working Elektrode), bir referans elektrot, sayaç elektrot. Bir gerilim denetleyici (Voltalab PGZ 402) metal örneğin referans elektrota göre bağlı gerilimini kontrol etmek için kullanılmıştır. Deney hücresi olarak 300ml'lik polipropilenden yapılmış özel bir kap kullanılmıştır. Polarizasyon testinde metal örneğin gerilimi 1mV/s tarama oranında -900mV ile 800mV arasında değişmektedir. Korozyon banyosunda pH 2 seviyesinde sulu (0,5 molar) H_2SO_4 kullanılmıştır. Bu şartlar çalışma esnasındaki polimer elektrolitik membran yakıt pilinin çalışma ortamını temsil etmektedir. Teste başlamadan önce numuneler yağdan arındırılmış ve damıtılmış suya daldırılıp temizlenmiştir. Korozyon yüzey alanı $16cm^2$ 'dir. İndirgenme yükseltgenme reaksiyonlarının istikrarlı bir hale gelmesi için numune çözelti içinde 1 saat bekleme yaptırdıktan sonra polarizasyon testi yürütülmüştür. Her bir örnek test edilirken temiz korozyon banyosu kullanılmıştır. Şekil 13'te polarizasyon testinin yapılabilmesi için teşkil edilmiş korozyon test düzeneği resmedilmiştir.



Şekil 4.3. Polarizasyon testi için deney düzeneği

Deneylerde kullanılan VoltaLab 80 PGZ402 & VoltaMaster 4 isimli potansiyostatın teknik özellikleri aşağıdaki gibidir.



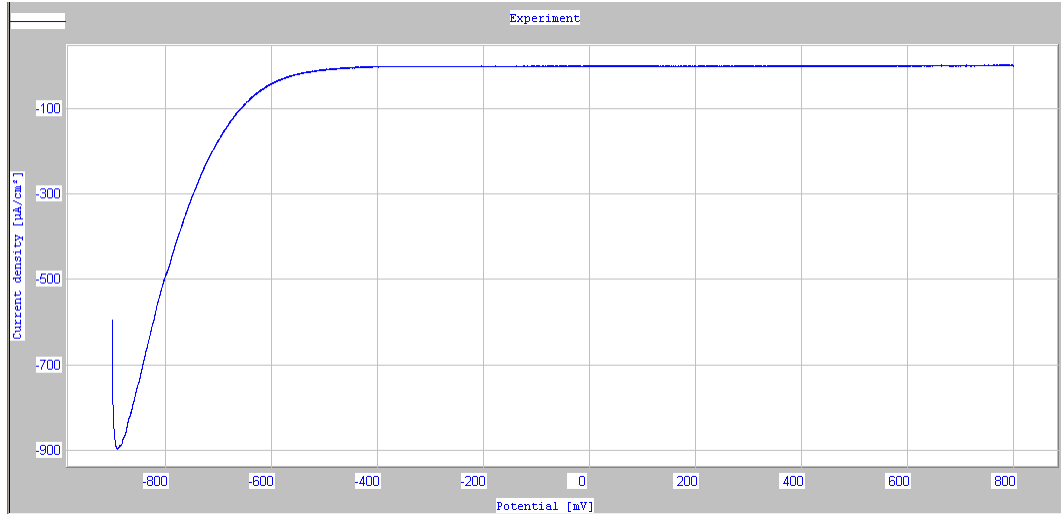
Şekil 4.4. VoltaLab 80 PGZ402 & VoltaMaster 4

Tablo 4.1. VoltaLab 80 PGZ402 teknik özellikleri [44]

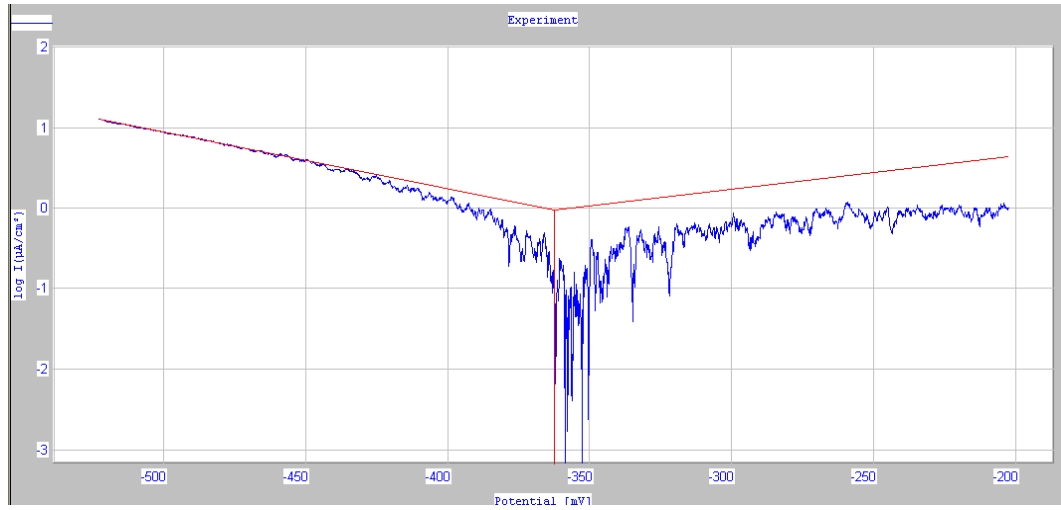
Voltametri	
Maximum uyumlu voltaj	± 30 V
Maximum akım çıkışı	± 1 A
Maximum polarizasyon voltajı	± 15 V
A/D dönüştürücü	16 bits
Tarama performansı	
Ölçüm periyodu	500 μ s
Max. tarama oranı	20 V/s
Elektrokimyasal empedans	
Max. frekans	100 kHz
Min. frekans	1 mHz
Ohmik düşüş	
Dinamik empedans	100 mV/s
Statik manuel & Statik oto.	1 V/s
Geribesleme manuel & Geribesleme oto.	20 V/s

BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

CrN kaplamalı 304 kalite numunenin deneysel sonuçları



Şekil 5.1. 304 CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.2. 304 CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı

Smoothing :	9	
Calcul.zone :	160	mV
Segment :	80	mV
Atomic mass :	55	g
Valence :	2	
Density :	7.8	

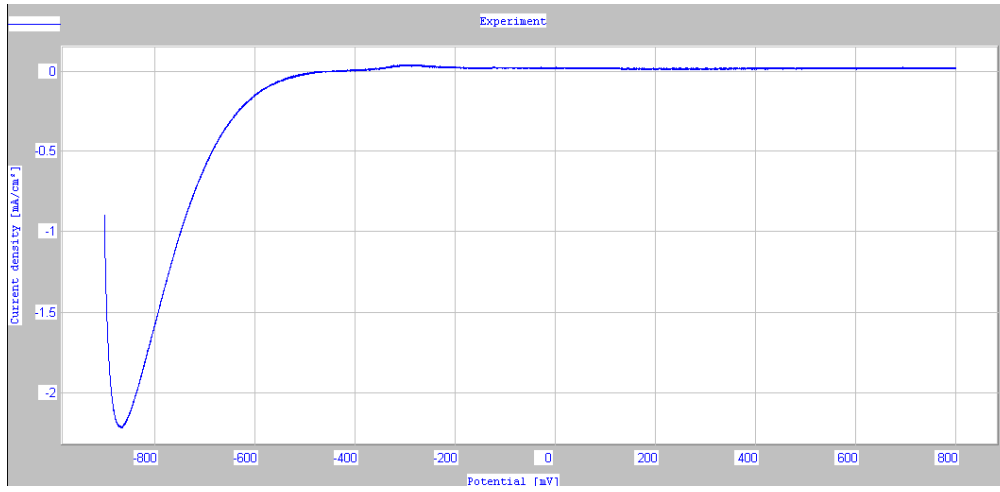
Results	
E(i=o) :	-362.5 mV
Rp :	-4834.87 ohm.cm ²
i corr. :	0.9225 μ A/cm ²
Ba :	101.3 mV
Bc :	-140.4 mV
Coef. :	0.9969
Corrosion :	10.62 μ m/Y

Şekil 5.3. 304 CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

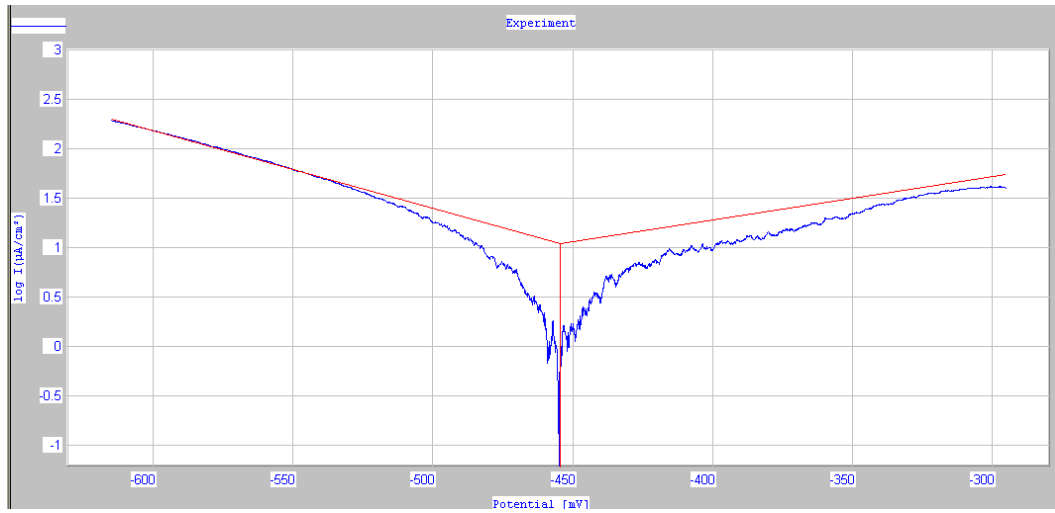
Tablo 5.3'deki verilere bakıldığında korozyon dayanımı en yüksek malzemelerin 15 μ m/yıl ile altın, gümüş ve grafit olduğu görülmektedir. Bu değerler ile deney sonuçları karşılaştırıldığında 4 μ m kalınlıkta CrN kaplamalı 304 kalite paslanmaz çeliğin 10,62 μ m/yıl değerindeki korozyon oranı altın, grafit ve gümüşten daha iyi bir sonuca ulaşmıştır. 4 μ m kalınlıkta CrN kaplamalı 304 kalite paslanmaz çeliğin ölçüm sonuçları şekil 5.33.'da görülmektedir. Altın ve gümüşün maliyet sorunundan dolayı, grafit ise işlenebilirlik ve kırılabilirlik gibi özelliklerinden dolayı bipolar plaka olarak kullanılamamaktadır. Fakat CrN kaplamalı 304 paslanmaz çeliğin gösterdiği performansa dayanarak PEM yakıt pillerinde metalik bipolar plaka malzemesi olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

Benzer şekilde numunenin korozyon akımı da oldukça düşmüştür. Tablo 5.4. 'da görüldüğü gibi 2010 DOE hedeflerinde korozyon akımının 1 μ Acm⁻² olması istenmektedir. Şekil 5.3. 'da numunenin korozyon akımının 0,9225 μ Acm⁻² ile bu hedefe ulaştığı görülmektedir.

304 kalite TiN kaplamalı numunenin deneysel sonuçları



Şekil 5.4. 304 TiN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



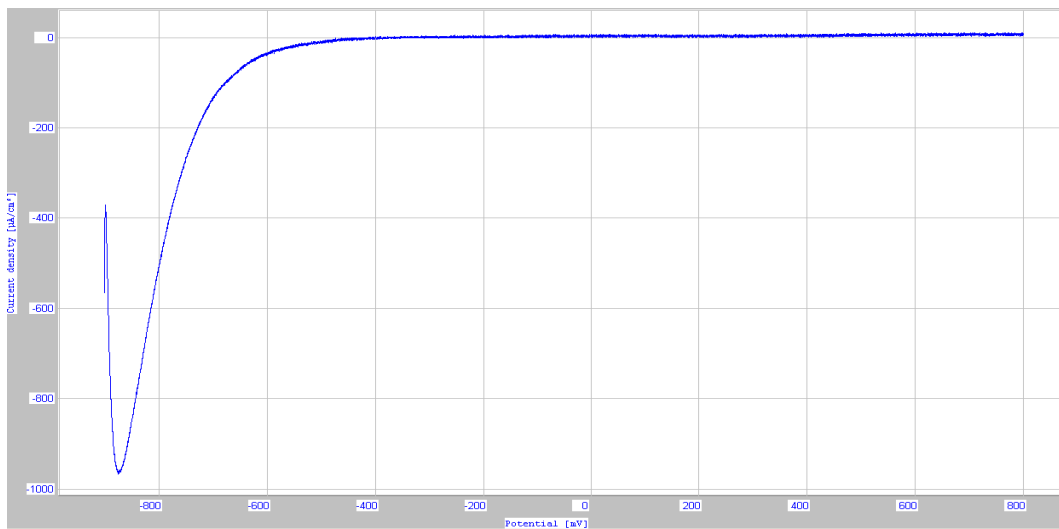
Şekil 5.5. 304 TiN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı

Smoothing :	9		Results	
Calcul.zone :	160	mV	E(i=o) :	-454.3 mV
Segment :	80	mV	Rp :	-3016.71 ohm.cm ²
Atomic mass :	55	g	i corr. :	11.0558 μ A/cm ²
Valence :	2		Ba :	140.1 mV
Density :	7.8		Bc :	-127.9 mV
			Coef. :	0.9983
			Corrosion:	127.3 μ m/Y

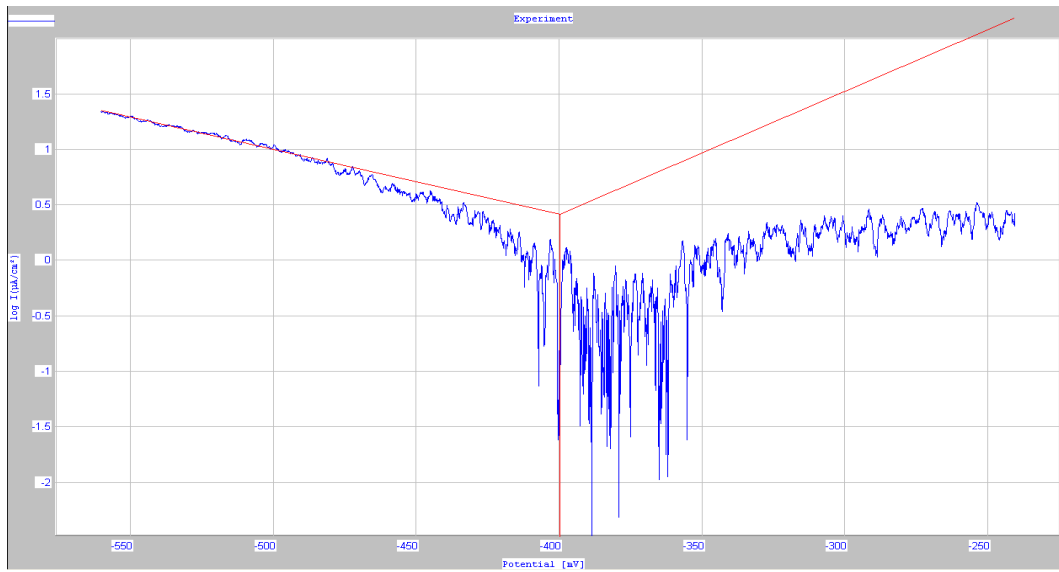
Şekil 5.6. 304 TiN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

Şekil 5.6.'da 2 μ m kalınlığında TiN kaplanmış 304 kalite paslanmaz çeliğin deney sonuçları görülmektedir. Kaplamanın korozyon dayanımını artırdığı gözlemlenmiştir. Çünkü kaplamasız 304 kalite paslanmaz çeliğin deney sonucunda korozyon dayanımı 407 μ m/yıl iken TiN kaplamalı numunenin korozyon oranı 127 μ m/yıl 'ye düşmüştür. Benzer şekilde korozyon akımının da 35 μ Acm⁻² 'den 11 μ Acm⁻² 'e düştüğü gözlemlenmiştir.

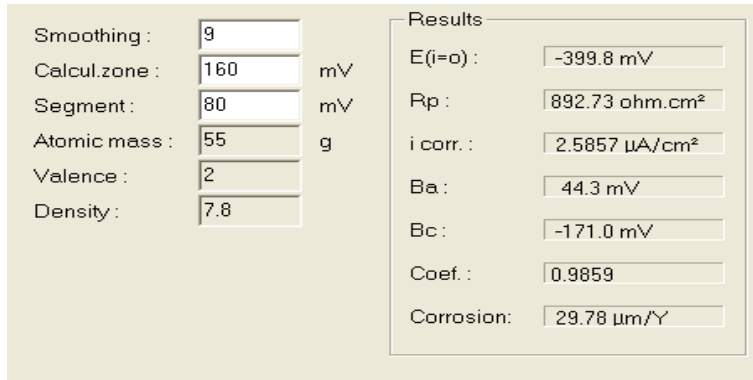
316Ti CrN kaplamalı numunenin deneysel sonuçları



Şekil 5.7. 316Ti CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



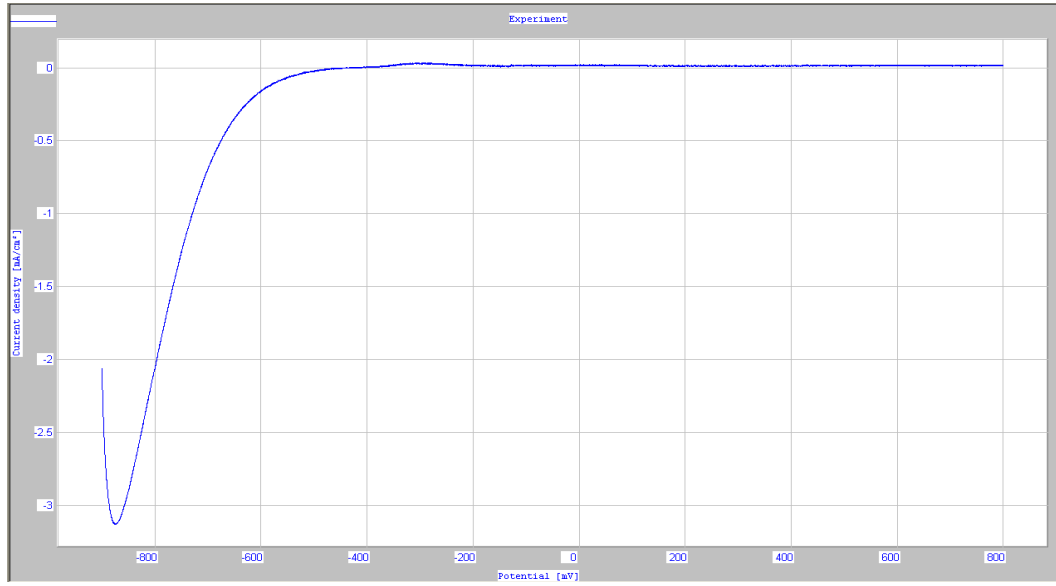
Şekil 5.8. 316Ti CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı



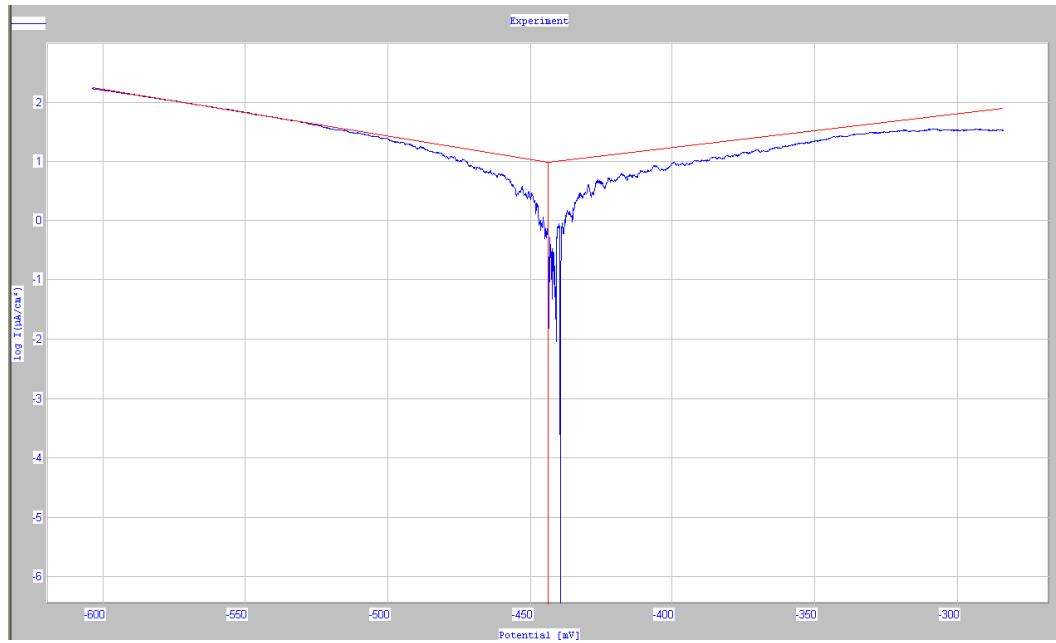
Şekil 5.9. 316Ti CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

Kaplamsız 316Ti kalite paslanmaz çeliğin korozyon oranı $105 \mu\text{m/yıl}$, korozyon akımı $9,1 \mu\text{Acm}^{-2}$ iken $4 \mu\text{m}$ kalınlıkta CrN kaplamalı numunenin korozyon oranı $29,78 \mu\text{m/yıl}$, korozyon akımı $2,5 \mu\text{Acm}^{-2}$ 'dir. Görüldüğü gibi kaplamanın korozyon akımı ve korozyon oranında olumlu etkisi olmuştur.

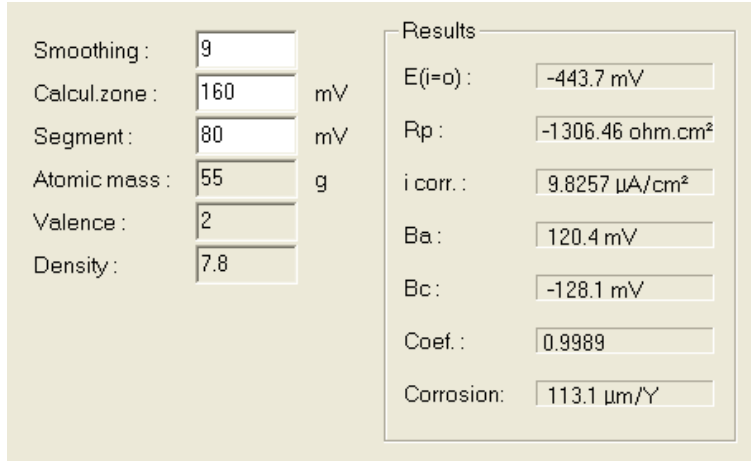
321 TiN kaplamalı numunenin deneysel sonuçları



Şekil 5.10. 321 TiN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



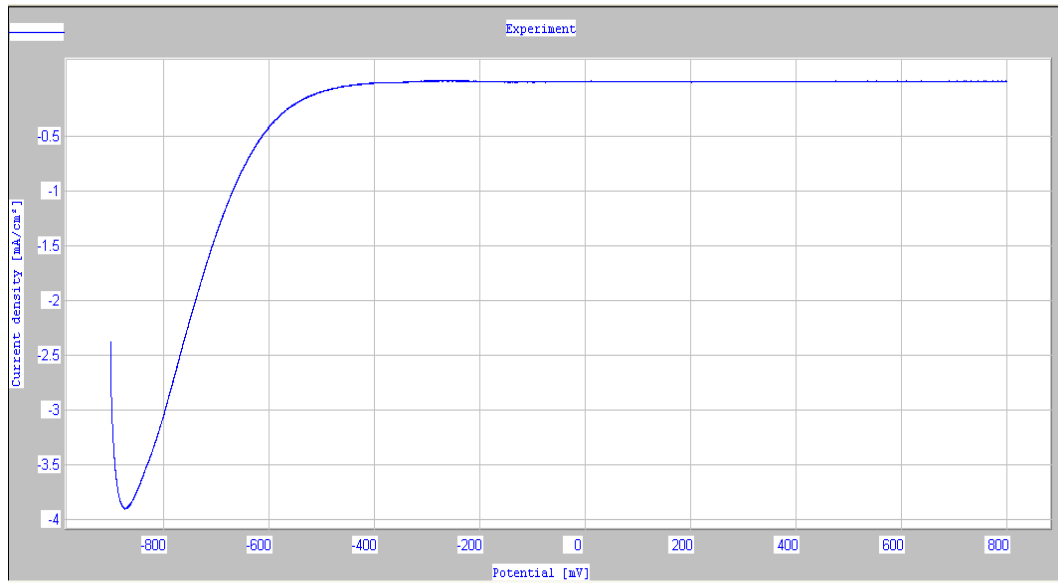
Şekil 5.11. 321 TiN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı



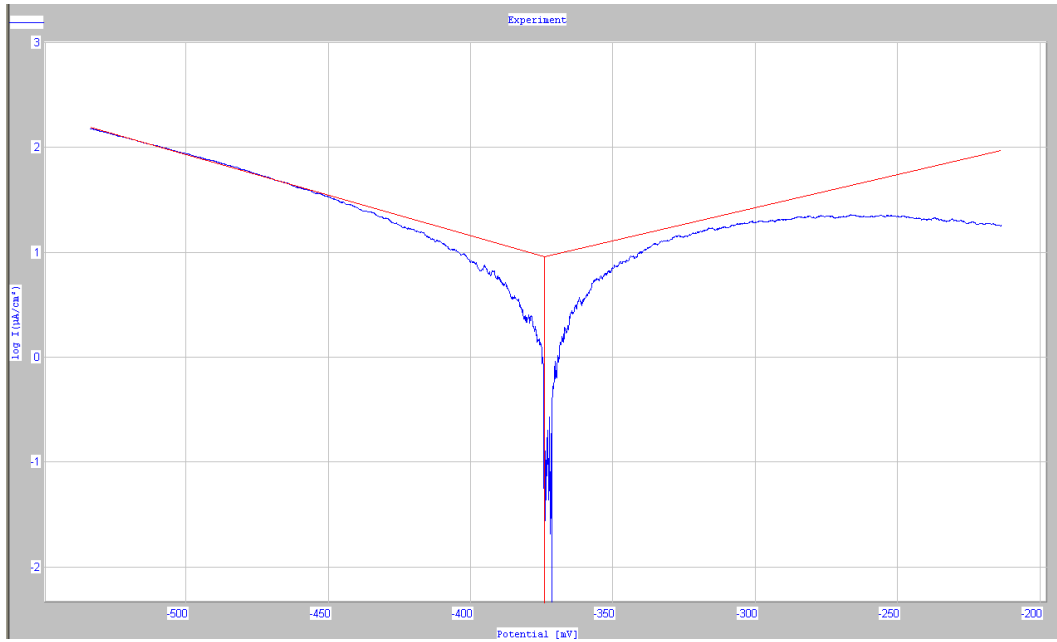
Şekil 5.12. 321 TiN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

Kaplamasız 321 kalite paslanmaz çelik numunenin korozyon oranı 239 μ m/yıl, korozyon akımı 20,8 μ Acm⁻² iken, 2 μ m kalınlıkta TiN kaplamalı numunenin korozyon oranı 113 μ m/yıl, korozyon akımı 9,8 μ Acm⁻²'dir. Kaplamanın korozyon dayanımını iki kat artırdığı görülmektedir.

316Ti TiN kaplamalı numunenin deney sonuçları



Şekil 5.13. 316Ti TiN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



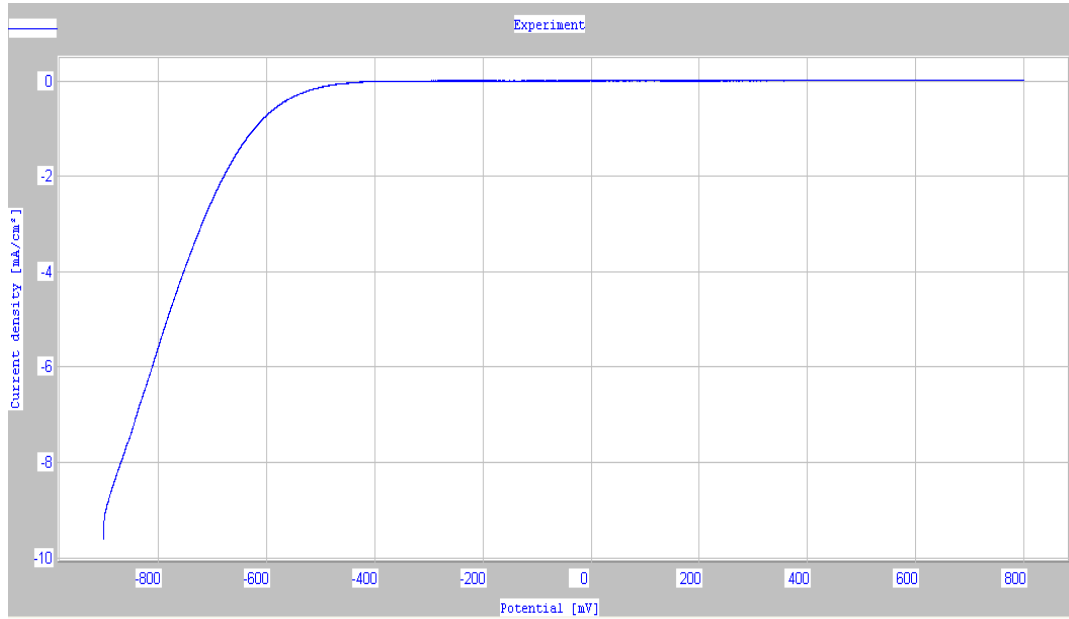
Şekil 5.14.316Ti TiN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı

Smoothing :	9		Results	
Calcul.zone :	160	mV	E(i=0) :	-374.0 mV
Segment :	80	mV	Rp :	-3230.37 ohm.cm ²
Atomic mass :	55	g	i corr. :	9.1708 μA/cm ²
Valence :	2		Ba :	126.0 mV
Density :	7.8		Bc :	-129.7 mV
			Coef. :	0.9980
			Corrosion:	105.6 μm/Y

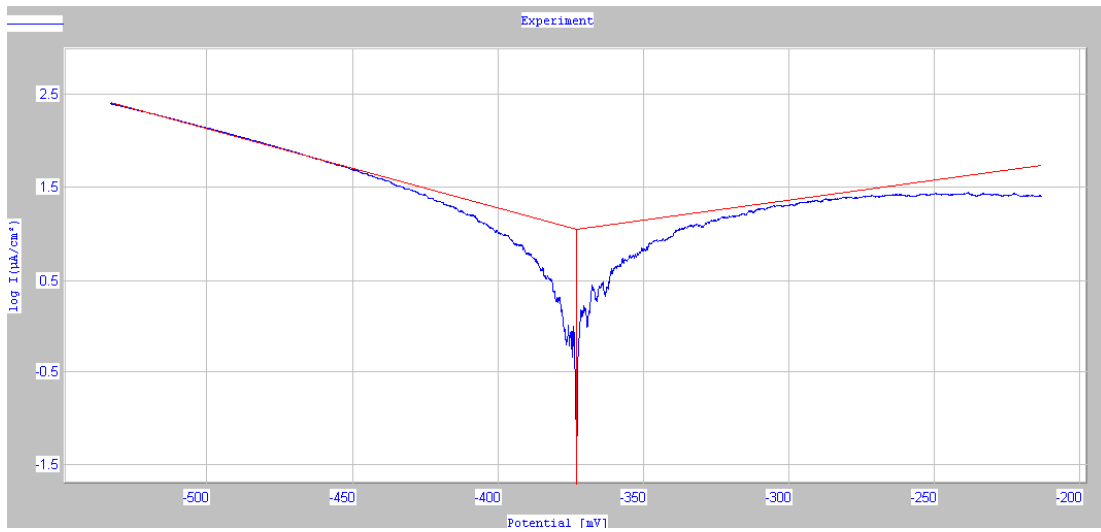
Şekil 5.15. 316Ti TiN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

Kaplamasız 316Ti'nin korozyon oranı 105 μm/yıl, korozyon akımı 9,1 μAcm⁻² iken TiN kaplamalı numunenin korozyon oranı 80 μm/yıl, korozyon akımının ise 6,9 μAcm⁻² olduğu görülmektedir. Kaplamanın korozyon özelliklerini iyileştirdiği görülmektedir

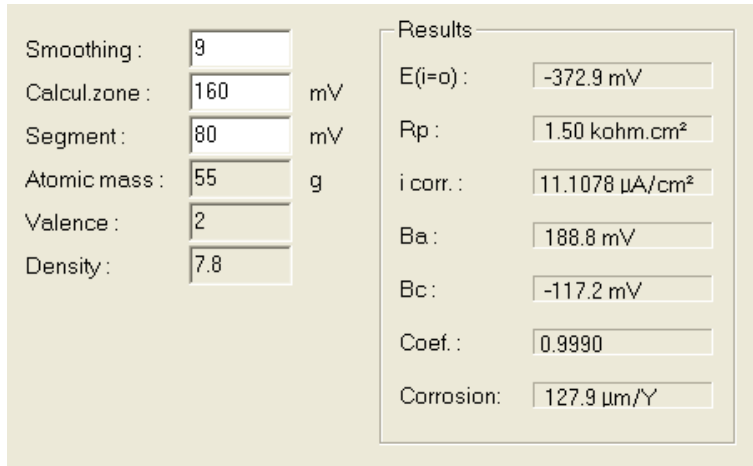
316L TiN kaplamalı numunelerin deneysel sonuçları



Şekil 5.16. 316L TiN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



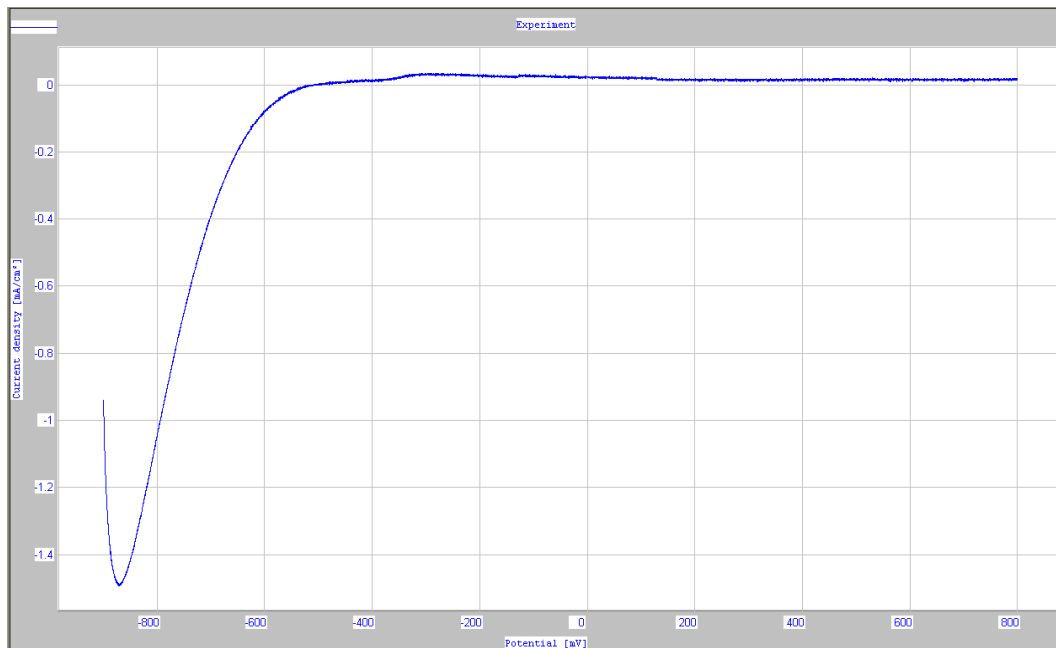
Şekil 5.17. 316L TiN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı



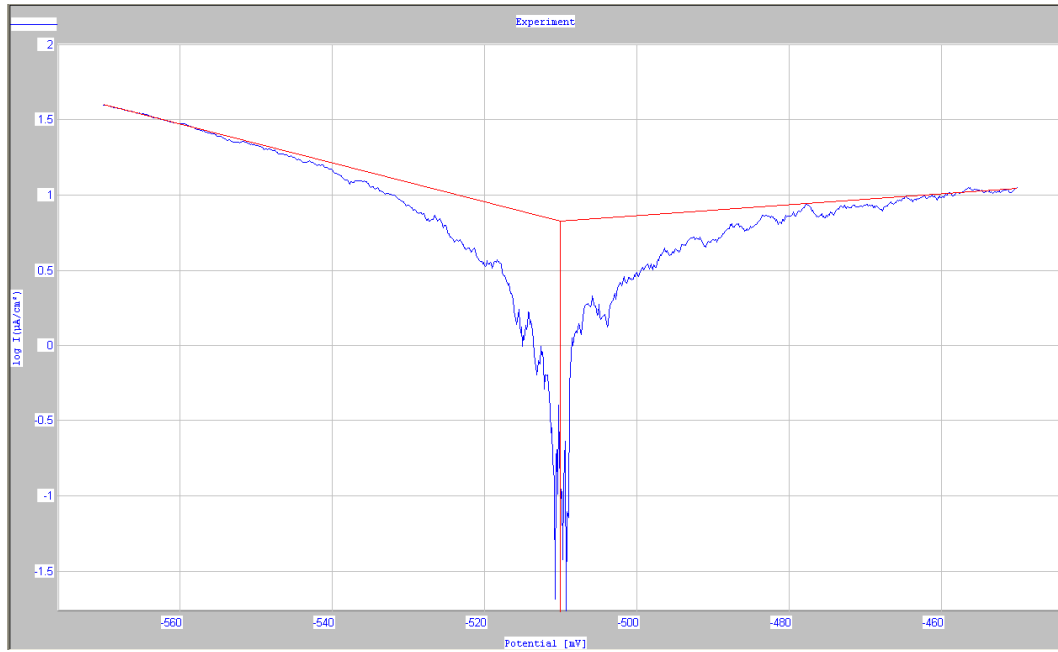
Şekil 5.18. 316L TiN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

Şekil 5.12. 'da görüldüğü gibi 2 μm kalınlıkta TiN kaplamalı numunenin korozyon oranının 127 $\mu\text{m}/\text{yıl}$ olduğu görülmektedir. CrN kaplamalı numunenin korozyon oranından daha yüksek bir oran olmasından dolayı CrN kaplamanın TiN kaplamaya nazaran korozyon dayanımını daha iyi hale getirdiği gözlemlenmiştir. Korozyon akımı da yine CrN kaplamalı numunenin korozyon akımından daha yüksek bir değer olan $11,1 \mu\text{Acm}^{-2}$ olarak ölçülmüştür.

CrN kaplamalı 321 kalite numunenin deneysel sonuçları



Şekil 5.19. 321 CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



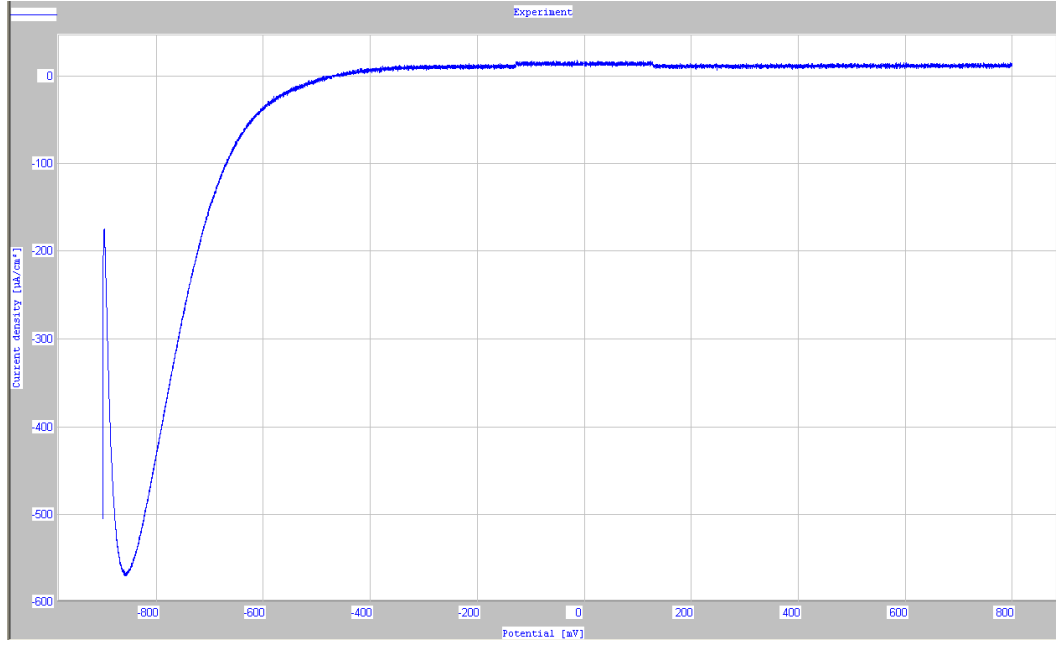
Şekil 5.20. 321 CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı

Smoothing :	9		Results	
Calcul.zone :	60	mV	E(i=0) :	-510.0 mV
Segment :	10	mV	Rp :	2.31 kohm.cm ²
Atomic mass :	55	g	i corr. :	6.7607 μA/cm ²
Valence :	2		Ba :	201.2 mV
Density :	7.8		Bc :	-77.8 mV
			Coef. :	0.9981
			Corrosion:	77.87 μm/Y

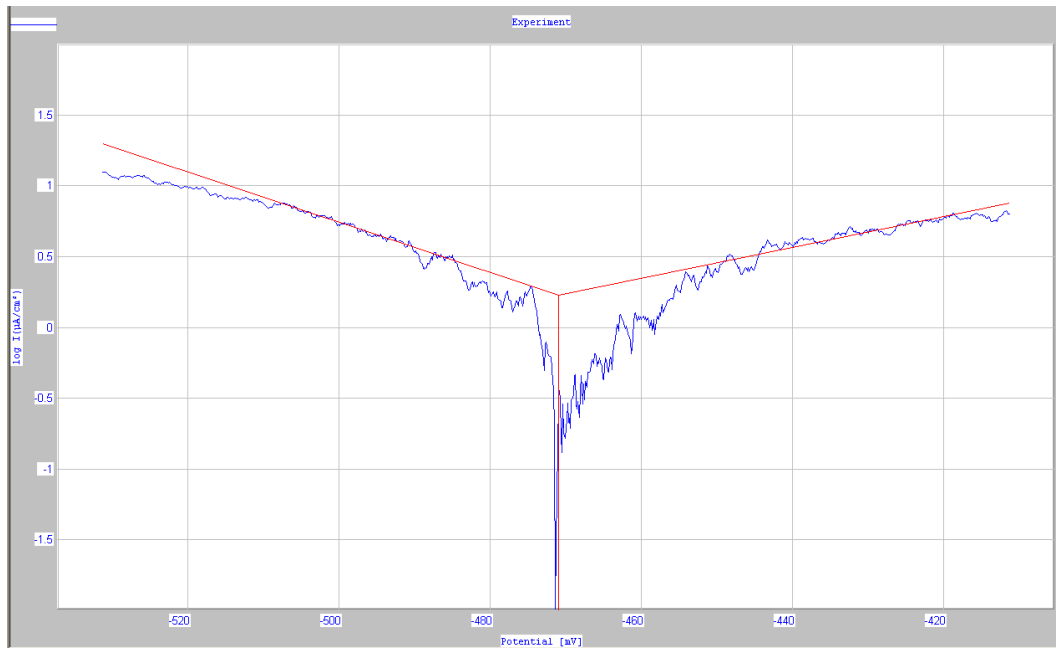
Şekil 5.21. 321 CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

Kaplamasız 321 kalite paslanmaz çelik numunenin korozyon oranı 239 μm/yıl, korozyon akımı 20,8 μAcm⁻² iken 4 μm kalınlıkta CrN kaplamalı numunenin korozyon oranı 77,8 μm/yıl, korozyon akımı 6,7 μAcm⁻² 'dir. Kaplamanın korozyon dayanımını yaklaşık 4 kat artırdığı görülmüştür.

CrN kaplamalı 316L kalite numunenin deneysel sonuçları



Şekil 5.22. 316L CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



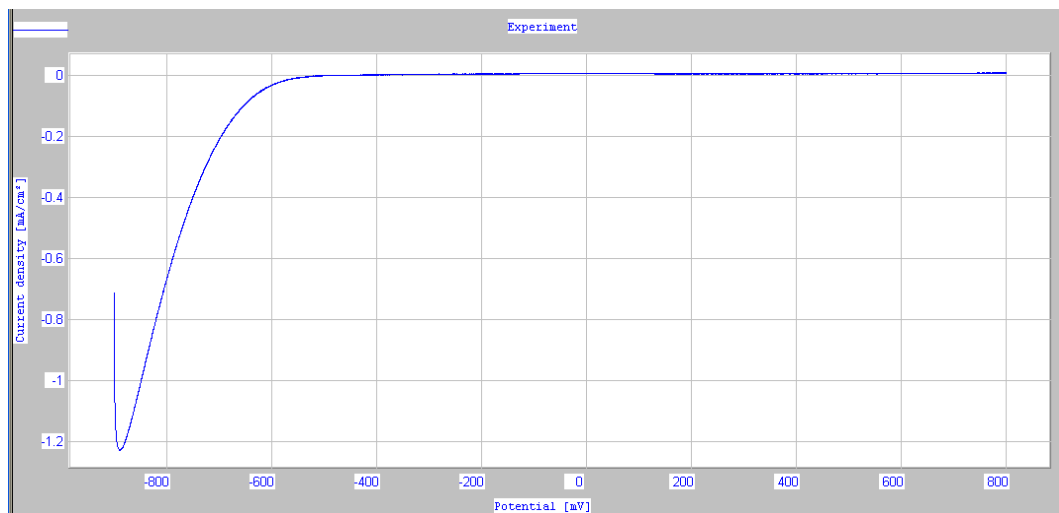
Şekil 5.23. 316L CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı

		Draw	Save	Close
Smoothing :	9			
Calcul.zone :	60	mV		
Segment :	10	mV		
Atomic mass :	55	g		
Valence :	2			
Density :	7.8			
Results				
E(i=0) :		-470.9 mV		
Rp :		4.76 kohm.cm ²		
i corr. :		1.6870 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		
Ba :		83.3 mV		
Bc :		-56.5 mV		
Coef. :		0.9504		
Corrosion :		19.43 $\mu\text{m}/\text{Y}$		

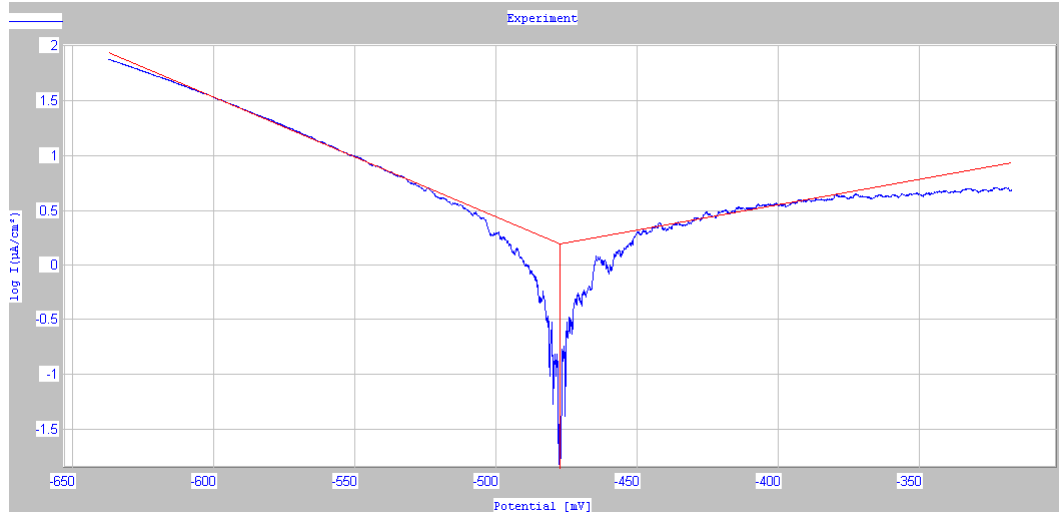
Şekil 5.24. 316L CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

TiN kaplamalı numuneye kıyaslandığında çok daha iyi korozyon davranışları göstermektedir. Korozyon oranı 19,43 $\mu\text{m}/\text{yıl}$ ile grafit, altın ve gümüşün korozyon oranına yaklaşırken, korozyon akımı da $1,68 \mu\text{Acm}^{-2}$ ile 2010 DOE hedeflerine yaklaşmıştır.

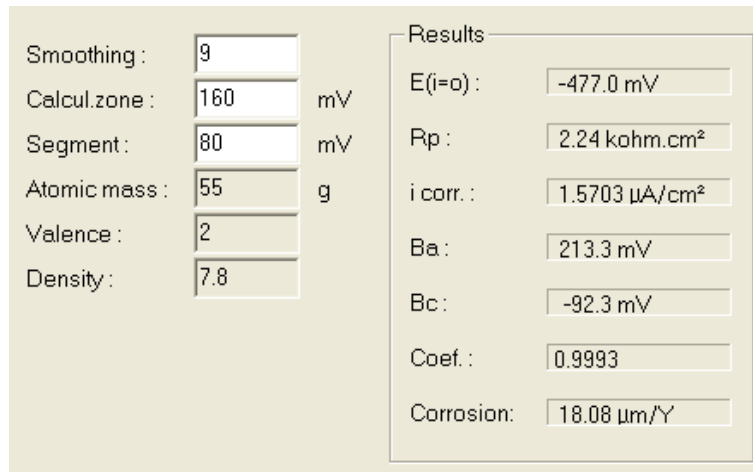
CrN kaplamalı 316 kalite numunenin deneysel sonuçları



Şekil 5.25. 316 CrN kaplamalı numunenin voltaj-akım yoğunluğu eğrisi



Şekil 5.26. 316 CrN kaplamalı numune grafiği üzerinde Tafel metodunun uygulanışı



Şekil 5.27. 316 CrN kaplamalı numunenin ölçüm sonuçları

Kaplamasız 316 kalite paslanmaz çelik numunenin korozyon oranı 242 $\mu\text{m}/\text{yıl}$, korozyon akımı 21 μAcm^{-2} iken 4 μm kalınlıkta CrN kaplamalı numunenin korozyon oranı 18,08 $\mu\text{m}/\text{yıl}$, korozyon akımı 1,57 μAcm^{-2} 'dir. Kaplamanın korozyon dayanımını yaklaşık 12 kat artırdığı görülmüştür.

5.1. Sonuç ve Değerlendirme

Tablo 5.1. Numunelerin korozyon oranları($\mu\text{m}/\text{yıl}$)

	CrN	TiN	Kaplamasız
316	18,08	-	242
316L	19,43	127	-
316Ti	29,78	80	105
321	77,8	113	239
304	10,62	127	407

Tablo5.2. Numunelerin korozyon akımı($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

	CrN	TiN	Kaplamasız
316	1,57	-	21
316L	1,68	11,1	-
316Ti	2,5	6,9	9,1
321	6,7	9,8	20,8
304	0,922	11,02	35,03

Deneysel sonuçlar Tablo 5.1. ve Tablo 5.2. de liste halinde verilmiştir. Tablo5.1. Numunelerin $\mu\text{m}/\text{yıl}$ cinsinden korozyon oranlarını göstermekte, Tablo 5.2. ise numunelerin $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ cinsinden korozyon akımını miktarını göstermektedir.

Tablo 5.3. Materyallerin korozyon oranları[40]

MALZEME	KOROZYON ORANI ($\mu\text{m}/\text{yıl}$)
Alüminyum	~ 250
Bakır	> 500
Altın	< 15
Grafit	< 15
Nikel	> 1000
Gümüş	< 15
Kalay	> 10000
Titanyum	< 100
Tungsten	< 100
Çinko	> 2000
Altın-Nikel	~ 500
Fosforlu nikel	< 30
SS 316L	< 100

Tablo 5.3’deki verilere bakıldığında korozyon dayanımı en yüksek malzemelerin 15 $\mu\text{m}/\text{yıl}$ ile altın, gümüş ve grafit olduğu görülmektedir. Bu değerler ile deney sonuçları karşılaştırıldığında 4 μm kalınlıkta CrN kaplamalı 304 kalite paslanmaz çeliğin 10,62 $\mu\text{m}/\text{yıl}$ değerindeki korozyon oranı altın, grafit ve gümüşten daha iyi bir sonuca ulaşmıştır.

Kaplamalı numunelerin korozyon akımının (I_{corr}) kaplamasız numunelere nazaran oldukça düşük olduğu görülmektedir. Benzer şekilde korozyon oranlarına bakıldığında tüm kaplamalı numunelerin korozyon oranlarının kaplamasız numunelerinkinden daha iyi olduğu görülmektedir.

Tablo 5.4’de 2010 için DOE (Department of Energy) hedefleri sunulmuştur. Burada korozyon akımının $1 \mu Acm^{-2}$ ‘nin altında olması hedeflenmiştir. Deney sonuçlarımıza göre $4\mu m$ CrN kaplamalı 304 kalite paslanmaz çeliğin $0,922 \mu Acm^{-2}$ ile bu hedefe ulaştığı görülmektedir. Bu sonuca göre $4\mu m$ CrN kaplamalı 304 kalite paslanmaz çeliğin bipolar plaka olarak kullanılmasının mümkün olduğu görülmektedir.

Tablo 5.4. 2010 için DOE korozyon dayanımı, temas direnci ve maliyet hedefleri[41]

Performans ölçümleri	2010 için DOE hedefi
140 N/cm ² ($m\Omega cm^2$)	10
-0.1V’ta korozyon akımı (H_2) μAcm^{-2}	<1
0.6V’ta korozyon akımı (O_2) μAcm^{-2}	<1
Cost($\$kW^{-1}$)	6

Alınan sonuçlardan görüldüğü üzere PVD kaplamalı numunelerin korozyon dayanımı kaplamasız numunelere kıyasla çok daha yüksektir. PEM yakıt pillerinde bu numunelerin kaplamasız bir şekilde bipolar plaka olarak görev yapmalarının olanaksız olduğu görülmektedir.

Tüm numunelerde CrN kaplamanın TiN kaplamaya nazaran korozyon dayanımını daha iyi hale getirdiği görülmüştür. Örneğin 304 kalite paslanmaz çelikte CrN kaplama numuneyi korozyona karşı kırk kat daha fazla dayanıklı yaparken, TiN kaplamada ise bu oran dörtte kalmıştır.

Bu sonuçlara göre metalik bipolar plakaların PEM yakıt pillerinde kullanılabilmesi için korozyona karşı kaplama ile dayanımının artırılmasının bir mecburiyet olduğu ortaya çıkmıştır.

5.2. Öneriler

PEM yakıt pillerinde bipolar plaka olarak kullanılan grafit esaslı malzemelerin eksik yönlerini tamamlamak için metal esaslı plakaların kullanımı gündeme gelmiştir. Fakat metallerin de Pem yakıt pillerinde bipolar plaka olarak görev yapabilmeleri için korozyon dayanımlarının artırılması şarttır. Bu çalışmada metal bipolar plaka numunelerinin yüzeyine yapılan kaplamalar ile korozyon dayanımlarının artırılması hedeflenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda kaplamalı numunelerin çok daha iyi korozyon dayanımları olduğu görülmüştür.

Numunelerin yüzey pürüzlülüklerinin azaltılması, kaplama kalitesinin artırılması ile korozyon dayanımı daha fazla artırılabilir. Farklı kaplama malzemelerinin veya farklı kaplama yöntemlerinin bipolar plaka üretimi için uygunluğu test edilebilir. Maliyet azaltmak ve yakıt pili yığınının ağırlığını azaltmak için bipolar plaka malzemesi olarak alüminyum seçilip, uygun kaplamalarla korozyon dayanımı test edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] ÇETİNKAYA, M., KARAOSMANOĞLU, F., “21. Yüzyılın Enerjisi; Hidrojen Enerji Sistemi”, IV. Güneş ve Diğer Yenilenebilir Enerjiler Sergisi ve Sempozyumu, İzmir, 1-3, 2003.
- [2] BOSSEL, U., The birth of the FuelCell; European FuelCell Forum: Oberrohrdorf, 2000.
- [3] OĞUZ, A.E., ‘Hidrojen Yakıt Pilleri ve PEM Yakıt Pilinin Analizi’, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Nisan 2006.
- [4] KORDESCH, K., SIMADER, G., Fuel Cells and Their Applications, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [5] COSTAMAGNA, P., SRINIVASAN, S., Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects, Journal of Power Sources, Volume 102, Issues 1-2, 1, Pages 253-269, 2001.
- [6] HERMANN, A., CHAUDHURI, T., SPAGNOL, P., International Journal of Hydrogen Energy 30-1297, 2005.
- [7] WIND, J., SPAH, R., KAISER, W., Metallic bipolar plates for PEM fuel cells Journal of Power Sources 105-256–260, 2002.
- [8] MIDDLEMAN, E., KOUT, W., VOGELAAR, B., LENSEN, J., DE WAAL, E., Journal of Power Sources 118-44 2003.
- [9] HENTALL, P.L., LAKEMAN, J.B., MEPSTED, G.O., ADCOCK, P.L., MOORE, J.M., Journal of Power Sources 80-235, 1999.
- [10] WOODMAN, A.S., ANERSON, E.B., JAYNE, K.D., KIMBLE, M.C., Am. Electroplaters Surf. Finish. Soc. 1735, 1999.
- [11] WANG, S.H., PENG, J., LIU, W.B., ZHANG, J.S., J. Power Sources 162-486, 2006.
- [12] BRADY, M.P., WEISBROD, K., PAULAUSKAS, I., BUCHANAN, R.A., MORE, K.L., WANG, H., WILSON, M., GRZON, F., WALKER, L.R., Scripta Mater. 50-1017, 2004.

- [13] MAKKUS, R.C., JANSSEN, A.H.H., BRUIJN, F.A., MALLANT, R., J. Power Sources 86-274, 2000.
- [14] DAVIES, D.P., ADCOCK, P.L., TURPIN, M., RAWEN, S.J., J. Power Sources 86-237, 2000.
- [15] LI, M.C., ZENG, C.L., LUO, S.Z., SHEN, J.N., LIN, H.C., CAO, C.N., Electrochim Acta 48-1735, 2003.
- [16] WANG, H., BRADY, M.P., MORE, K.L., MEYER, H.M., TURNER, J.A., J. Power Sources 138-79, 2004.
- [17] TIAN, R., SUN, J., WANG, L., Int. J. Hydrogen Energy 31-1874, 2006.
- [18] LI, M., LUO, S., ZENG, C., SHEN, J., LIN, H., CAO, C.N., Corros. Sci. 46- 1369, 2004.
- [19] GROVE, W. R., “On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum” Philosophical Magazine and Journal of Science, 14(86): 127 1839.
- [20] GROVE, W. R., “On a Gaseous Voltaic Battery.” Philosophical Magazine and Journal of Science, 21 (140):417, 1842.
- [21] STONE, C., MORRISON, A.E., “From criosty to power to change the world”, Solid State Ionics, 152-153:1-13, 2002.
- [22] JACQUES, W.W., Harper’s Mag., 94:144, 1896.
- [23] LIEBHAFSKY, H.A., CAIRNS, E.J., “Fuel Cells and Fuel Batteries”, Wiley, New York, 34-42, 1968.
- [24] BACON, F.T., Int. J. Hydrogen, 10(7/8):423, 1985.
- [25] SAN, F., ÖZDEMİR, S., ÖRS, N., KALAFATĞLU, E., BAHAR, T., Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, TÜBİTAK 2001.
- [26] ÇETİNKAYA, M., KAROSMANOĞLU, F., Yakıt Pilleri, Makina Mühendisleri Odası Bülteni, 2005.
- [27] TÜKEK, S., “Gelecekte Taşıtlarda Yaygın Olarak Kullanılması Düşünülen PEM Yakıt Pillerinin Paket Haline Getirilmesi ve Denenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-70, 2004.

- [28] SAN, F., ÖDEMİR, S., ÖRS, N., KAAFATOĞLU, E., Hidrojen Yakıt Pilleri Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, TÜBİTAK 2001.
- [29] BARBIR, F., PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier, 2005.
- [30] ÇETİNAYA, M. ve KARAOSMANOLU, F., Yakıt Pilleri, Makina Mühendisleri Odası Bülteni 2005.
- [31] İnternet, http://www.kettering.edu/mech_eng/mecheng_T0_R429.html 3.5.2010.
- [32] KABZA, A., JÖRISSEN, L., Die Brennstoffzelle Energiequelle der Zukunft, Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung Ulm 2001.
- [33] TÜRKER, B., İNAN, A. ve TRABULUS, S., Yakıt Pili Çeşitleri. 3e Electrotech Dergisi. Sayı: 126, 2004.
- [34] ÇETİNKAYA, M., ve KARAOSMANOĞLU, F., Yakıt Pilleri ve Uygulamaları. 3e Electrotech Dergisi. Sayı: 100, 2002.
- [35] EKMEKÇİ, İ., ERMiŞ, K., Yakıt Hücrelerinin Önemi ve Uygulama Alanları. 3e Electrotech Dergisi. Sayı: 105, 2003.
- [36] BIYIKOĞLU, A., Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. Sayı:16. 523-542s, 2003.
- [37] MATTOX, D.M., Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control.. Westwood, N.J.: Noyes Publications, ISBN 0815514220, 1998.
- [38] KEİTHLEY, Low Level Measurements; Precision DC Current, Voltage, and Resistance Measurements, User Manual 4–26, 2004.
- [39] Handbook for fuelcells 6th Edition by EG&G Technical services, Inc. Science Applications International Corporation no.de: De-Am26-99FT40575, 2003.
- [40] Shuo, J.L., CHING, H., YU, P., Journal of Materials Processing Technology 140 688–693 Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuelcell, 2003.

- [41] WONSEOK, Y., XINYU, H., FAZZINO, P., KENNETH, L., REIFSNIDER, M., AKKOUI, A., Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte Membrane fuel cells. Journal of Power Sources 179-265–273, 2008.
- [42] İnternet, <http://mae.ucdavis.edu> 20.3.2010.
- [43] İnternet, www.alternative-energy-news.info/fuel-cells 20.3.2010.
- [44] İnternet, <http://www.radiometer-analytical.com> 20.3.2010.
- [45] Fuel Cell Hand Book 5. Baskı EG&G Services Parsons, Inc. Ekim 2000.

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin Kahraman 21.04.1986'da Adilcevaz'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İzmir'de tamamladı. 2004 yılında başladığı SAÜ Otomotiv Öğretmenliği Bölümü'nü 2008 yılında bitirdi. 2008 yılında SAÜ Makine Eğitimi EABD'de yüksek lisansa başladı. Şu anda Sakarya Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.